

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Suzanne HÉMAR

1^{re} THÈSE. — Étude de la précipitation à froid de solutions cuivriques par un excès de carbonate ou bicarbonate de sodium ou de potassium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1937, devant la Commission d'examen

- 2 JUIL 1937

Président : M. AUGER.

Examineurs : { M. E. DARMOIS.
M. P. JOB.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Suzanne HÉMAR

1^{re} THÈSE. — Étude de la précipitation à froid de solutions cuivriques par un excès de carbonate ou bicarbonate de sodium ou de potassium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1937, devant la Commission d'examen

Président : M. AUGER.

Examineurs : { M. E. DARMOIS.
 { M. P. JOB.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
	A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIOT.
	Emile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
	LÉON BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD.
	GUILLET.	LESPIEAU.	LAPIQUE.
	PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY . . .	T	Physiologie comparée.
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD . . .		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	Henri VILLAT . . .	T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BORREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Ch. JACOB . . .	T	Géologie.
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	P. PASCAL . . .	T	Chimie minérale.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	M. FRÉCHET . . .	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON . .	T	Astronomie.
A. COTTON . . .	T	Recherches Physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
J. DRACH . . .	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN . . .	T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY .	T	Physique générale.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ .	T	Zoologie.	PAUTHENIER . . .		Physique (P. C. B.).
LÉON BERTRAND .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE . . .	T	Théories physiques.
E. RABAUD . . .	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN . . .		Optique appliquée.
M. GUICHARD . .		Chimie minérale.	P. JOB		Chimie générale.
Paul MONTEL . .	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE . . .		Physique du Globe.
P. WINTREBERT .	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT		Zoologie.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSCQ . . .	T	Biologie maritime.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES	T	Physiologie végétale.
C. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	GARNIER	T	Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY	T	Pétrographie.	PÈRES		Mécanique des fluides.
H. BÉNARD . . .	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL . . .		Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY . . .	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	LAUGIER	T	Physiologie générale.
L. LUTAUD . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT . . .		Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH .	T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT . . .		Physique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
E. DARMOIS . . .		Enseignement de Physique.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE . .	T	Physique Générale et Radioactivité.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR . . .	T	Physique (P. C. B.).	CROZE		Recherches Physiques.
L. DUNOYER . . .		Optique appliquée.	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	LANQUINE		Géologie.
M. JAVILLIER . .		Chimie biologique.	VALIRON		Mathématiques générales.
L. JOLEAUD . . .		Paléontologie.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT		Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN		Théories physiques.
			VAYON		Chimie organique.
			G. DARMOIS . . .		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MESSIEURS LES PROFESSEURS V. AUGER ET P. JOB

A MONSIEUR V. LOMBARD

Étude de la précipitation à froid
de solutions cuivriques
par un excès de carbonate ou bicarbonate
de sodium ou de potassium

INTRODUCTION

I. — Historique.

Quand on mélange des solutions cuivriques et alcalines on obtient des précipités d'allure variable avec les circonstances de la précipitation et dont certains changent d'aspect avec le temps. Le fait fut évidemment remarqué par les premiers chimistes. Ces derniers, après les travaux de PROUST (1799) (1), considérèrent sans aucun doute ces précipités comme des mélanges. Mais leurs moyens étant limités, aucun d'eux n'essaya d'en déterminer la nature.

En ce qui concerne les produits de précipitation à froid, on ne parla jusqu'en 1850 que du « carbonate « bleu » : précipité de première formation résultant du traitement à froid de solutions de sels de cuivre par un « sous carbonate » (*) avant toute évolution au sein des eaux-mères.

* * *

1. — COLIN et TAILLEFER (1819) (2) constatèrent que le « carbonate bleu » pouvait se conserver inaltéré si on le

(1) PROUST, *Ann. Chim.*, 32 (1799).

(*) On appelait ainsi le carbonate neutre, le bicarbonate étant considéré comme du carbonate neutre.

(2) COLIN et TAILLEFER, *Ann. Chim. Phys.*, t. XII, p. 62 (1819).

séparait de ses eaux-mères immédiatement après sa formation et le séchait ensuite au soleil.

Ayant rapproché leurs observations de celles de THOMSON sur la Mysorine, ils admirent que le « carbonate bleu » était un *carbonate bibasique de cuivre hydraté*, la mysorine étant le carbonate anhydre naturel correspondant.

2. — COLIN et TAILLEFER n'avaient pas analysé le « carbonate bleu ». Cette analyse fut faite en 1844 par BRUNNER (1) qui conclut que le « carbonate bleu » était un *carbonate bibasique bihydraté* $\text{CO}^2. 2 \text{ CuO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (CuO : 65,366 ; H_2O : 16,998 ; CO^2 (par différence) : 17,646.)

BRUNNER avait repris d'une façon soignée l'étude de COLIN et TAILLEFER. Mais au lieu de séparer le « carbonate bleu » de ses eaux-mères dès sa formation, il l'avait laissé séjourner au frais (10°C.) pendant douze heures, après quoi il l'avait jeté sur filtre, lavé avec de l'eau à moins de 10°C. , et séché à la température ordinaire. Sous l'action de ce traitement, son précipité, de floconneux, était devenu un peu granuleux : mais sa teinte n'ayant pas sensiblement changé, BRUNNER avait admis que sa nature chimique n'avait pas varié.

3. — En 1850, KUHN (2) fit l'analyse de précipités obtenus en mélangeant des solutions de sulfate de cuivre et de carbonate de sodium dans des conditions variées, qui d'ailleurs ne sont pas précisées dans son mémoire. L'analyse de ses précipités indiqua des teneurs en CuO et CO^2 dans des rapports compris entre 6/1 et 5/3 (rapports en équivalents).

Cet auteur paraît avoir considéré ses divers produits comme des composés définis. Dans son mémoire on trouve les formules suivantes : $6 \text{ CuO} \cdot \text{CO}^2. 7 \text{ H}_2\text{O} - 5 \text{ CuO} \cdot \text{CO}^2. 6 \text{ H}_2\text{O} - 3 \text{ CuO} \cdot \text{CO}^2. 4 \text{ H}_2\text{O} - 2,66 \text{ CuO} \cdot \text{CO}^2. 0,5 \text{ H}_2\text{O} - 2,5 \text{ CuO} \cdot \text{CO}^2. 1,5 \text{ H}_2\text{O} - 2 \text{ CuO} \cdot \text{CO}^2. 3$ ou 2 ou $1 \text{ H}_2\text{O} - 1,66 \text{ CuO} \cdot \text{CO}^2. 8/3 \text{ H}_2\text{O}$.

(1) BRUNNER, *L'Institut*, p. 215 (1844).

(2) KUHN, *Ann. Chim. pharm.*, t. 73, p. 80 (1850).

4. — En 1851, ROSE (1) laissa évoluer au sein de leurs eaux-mères à la température ordinaire des précipités résultant du mélange de solutions de sulfate de cuivre et de carbonate de sodium.

Le produit vert recueilli, séché à 100°, se révéla à l'analyse avoir la même composition que la malachite naturelle : $CO^3Cu.CuO.H^2O$ (CuO : 71,27 — 70,90; H²O : 9,90 — 9,64; CO² : 18,83 — 19,46).

5. — La même année (1851) DEVILLE (2) constata que le « carbonate bleu » retiré de ses eaux-mères après sa formation et mis ensuite à digérer dans une solution concentrée de bicarbonate de sodium à 40° se transformait en quelques instants en un sel double d'un beau bleu bien cristallisé, de formule $CO^3Cu.CO^3Na^2.3H^2O$.

Incité sans doute par ce résultat, le même chimiste précipita une solution de sulfate de cuivre par une solution concentrée de bicarbonate de potassium et laissa digérer au sein des eaux-mères pendant quelques heures le précipité bleu pâle d'abord formé. Il observa ainsi la formation de cristaux d'un nouveau carbonate double de constitution différente du précédent auquel il attribua, après analyse, la formule : $4 CO^3Cu.CuO.CO^3K^2.1OH^2O$ [précipité essoré : CO² % (non alcalin) : 20,2; Cu % : 35,55; H²O % : 19,5; CO³K² % (par différence) : 15,85].

6. — En 1899, RUBENOVITCH (3) faisant réagir l'une sur l'autre des solutions (étendues, pensons-nous, bien qu'il n'ait pas donné de renseignements sur son mode opératoire) de carbonate de sodium et de sulfate de cuivre obtient un précipité de composition : $2CuO.CO^2.1,5H^2O$ (après évolution au sein des eaux-mères croyons-nous).

7. — A la même époque, la lecture des Mémoires de KUHN, ROSE et DEVILLE amena GRÖGER à entreprendre une étude importante sur les carbonates de cuivre.

1) ROSE, *Pogg.*, t. 84, p. 466 (1851).

(2) DEVILLE, *Ann. Phys. Chim.*, t. 33, p. 102 (1851).

(3) RUBENOVITCH, *C. R. T.*, CXXIX, p. 337 (1899).

GRÖGER (1900) (1) fit une étude critique de la précipitation du carbonate et du bicarbonate de sodium par le sulfate de cuivre, utilisant des solutions *normales* des deux sels.

Il fit des mélanges de ses solutions dans les proportions indiquées (dans les colonnes 1 et 2 du tableau A (*).

Il s'efforça de déterminer la nature des précipités formés :

a) pour certains, au moment de leur formation :

3 essais avec	$\text{CO}^3\text{Na}^2(a_1)$
3 —	$\text{CO}^3\text{NaH}(a_2)$

b) pour d'autres, après évolution au sein des eaux-mères :

3 essais avec	$\text{CO}^3\text{Na}^2(b_1)$
2 —	$\text{CO}^3\text{NaH}(b_2)$

Pour déterminer la nature des précipités au moment de leur formation, GRÖGER les jetait sur filtre aussi rapidement que possible après le mélange des solutions, les lavait avec beaucoup d'eau d'abord, puis à l'alcool, et les séchait à l'air.

Il analysa tous ses précipités.

A côté des éléments d'un carbonate de cuivre hydraté, il trouva dans tous un peu de sodium et dans certains un peu d'anhydride sulfurique.

Pour interpréter ses résultats, il fit les hypothèses suivantes :

1° Dans les précipités dépourvus de SO^3 le sodium est à l'état de CO^3Na^2 ou de CO^3NaH adsorbé provenant de la solution alcaline primitive ;

2° Dans les précipités contenant du SO^3 , le rapport SO^3/Na^2 étant inférieur à 80/46 ($\text{SO}^3 = 80$; $\text{Na}^2 = 46$), le SO^3 est à l'état de SO^4Na^2 adsorbé et l'excès de sodium à l'état de CO^3NaH ;

(1) GRÖGER, Z. Anorg. Chem., t. 24, p. 131 (1900).

(*) Il ajoutait goutte à goutte un volume V de solution normale de SO^4Cu à un volume V' (généralement supérieur à V) d'une solution également normale de CO^3Na^2 ou CO^3NaH .

3° Dans les précipités contenant du SO^3 , le rapport des teneurs en SO^3 et Na^2 étant supérieur à 80/46, tout le sodium est à l'état de sulfate SO^4Na^2 et le SO^3 en excès à l'état de $\text{SO}^3 \cdot 4\text{CuO}$, sulfate basique insoluble dont PICKERING (1) avait observé la formation en faisant réagir une molécule SO^4Cu sur 1,5 molécules KOH .

Compte tenu des hypothèses précédentes, les résultats analytiques de GRÖGER conduisent d'après nos calculs, pour les rapports CuO/CO^2 et $\text{CuO}/\text{H}^2\text{O}$ (en équivalents) aux nombres des colonnes 3 et 4 du tableau A.

GRÖGER arriva aux *conclusions* suivantes :

1° Quand on mélange une solution normale de carbonate ou de bicarbonate de sodium avec une solution normale de sulfate de cuivre à la température ordinaire, il y a formation, *au moment du mélange, d'un précipité colloïdal* bleu clair qui retient plus ou moins du sel alcalin adsorbé ;

2° Ce précipité, *quand on le laisse évoluer* (à la température ordinaire) au sein de ses eaux-mères, se transforme

(1) PICKERING, *J. Chem. Soc.*, t. 91, II, p. 1982 (1907).

TABLEAU A.

Essais de Gröger. Précipitation par mélange de solutions normales.

Composition des mélanges		Rap. mol. contenus dans les précipités	
$\text{Cm}^3 : \text{SO}^4\text{Cu}n$	$\text{Cm}^3 : \text{CO}^3\text{Na}^2n$ ou $\text{Cm}^3 : \text{CO}^3\text{NaH}n$	CuO/CO^2	$\text{CuO}/\text{H}^2\text{O}$
(1)	(2)	(3)	(4)
a_1 {	110	1,98	0,77
	110	2,5	0,66
	110	2,8	0,73
b_2 {	100	2,0	1,38
	100	2,04	1,59
	110 (5 semaines)	1,9	1,38
a_2 {	100	1,61	0,69
	50	1,69	0,69
	100	1,60	0,45
b_2 {	100	1,95	1,38
	100	1,94	1,42

(qu'il soit obtenu à l'aide de carbonate alcalin neutre ou de carbonate acide) en un carbonate basique vert défini de formule : $6\text{CuO}.3\text{CO}^2.1\text{H}^2\text{O}$ ou $2\text{CuO}.\text{CO}^2.1,25\text{H}^2\text{O}$ que l'auteur considère comme de la malachite artificielle.

3° Le précipité colloïdal de première formation contient du sulfate SO^4CuN lorsqu'il est formé à partir d'un volume de solution SO^4CuN plus grand que le volume de solution normale alcaline (CO^3Na^2 ou CO^3NaH) utilisé.

D'autre part sa nature diffère suivant qu'il est formé à partir du carbonate neutre ou du bicarbonate.

Dans les précipités colloïdaux formés à *partir du bicarbonate de sodium* les quantités d'oxyde de cuivre et d'anhydride carbonique disponibles — en vertu des hypothèses précédemment exposées — sont, quels que soient les volumes mis en présence de solutions réagissantes, dans le rapport de 8 molécules CuO pour 5 molécules CO^2 . Elles sont donc unies en un carbonate défini (auquel GRÖGER, après analyse de ses trois précipités séchés sur l'acide sulfurique à la température ordinaire, a attribué la formule $(8\text{ CuO}.5\text{ CO}^2.7\text{ H}^2\text{O})$ (*).

Par contre dans les précipités colloïdaux formés à *partir d'une solution de carbonate neutre*, le rapport moléculaire des quantités disponibles d'oxyde CuO et d'anhydride CO^2 augmente avec le volume utilisé de la solution alcaline. On ne peut donc *pas* parler dans ce cas de formation d'un *carbonate défini*.

8. — GRÖGER sous l'influence de DEVILLE *compléta* son travail par quelques essais isolés avec des solutions alcalines concentrées.

a) Il constata que par précipitation à froid de 50 cm^3 d'une solution normale de SO^4Cu par 200 cm^3 d'une solution saturée de CO^3Na^2 il y avait, après évolution au sein

(*) Le composé $8\text{ CuO}.5\text{ CO}^2.7\text{ H}^2\text{O}$, ne serait d'ailleurs pas dans l'idée de GRÖGER, le vrai produit de première formation résultant du mélange des solutions salines, mais le résultat d'une transformation très rapide (par perte de CO^2) de carbonate neutre de cuivre, lequel serait d'après lui le vrai produit de toute première formation.

des eaux-mères, transformation partielle du précipité bleu amorphe primitif en beaux cristaux bleus de carbonate double $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ puis formation d'un carbonate noir $10\text{CuO}.\text{CO}^2.5\text{H}^2\text{O}$.

β) Il indiqua (1) que le même carbonate double $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ cristallisait après une douzaine d'heures du filtrat obtenu en mélangeant des solutions « 8 gr. $\text{SO}^4\text{Cu} + 20\text{ cm}^3\text{H}^2\text{O}$ » et « 20 gr. $\text{CO}^3\text{Na}^2 + 50\text{ gr. CO}^3\text{NaH} + 700\text{ cm}^3\text{H}^2\text{O}$ » et en jetant rapidement sur filtre le précipité formé.

γ) Essayant la précipitation au moyen du bicarbonate de potassium il constata (2), tout comme DEVILLE, la formation (après un certain temps) d'un carbonate double de cuivre et de potassium, quand on verse goutte à goutte à la température et sous la pression ordinaire :

soit : 14 cm^3 de SO^4Cu (n.) dans 100 cm^3 d'une solution *très concentrée* de CO^3KH saturée de CO^2 .

soit : 30 ou 40 cm^3 de SO^4Cu dans 100 cm^3 d'une *solution saturée* de CO^3KH en présence de sel solide (40 gr. $\text{CO}^3\text{KH} + 100^{\text{cc}}\text{H}^2\text{O}$).

GRÖGER pensa (malgré une différence nette dans les résultats des analyses en ce qui concerne la teneur en potassium) que son sel double de potassium et de cuivre était le même que celui obtenu en 1851 par DEVILLE. Mais il lui attribua la formule : $7\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.2\text{CO}^3\text{K}^2.17\text{H}^2\text{O}$.

RÉSULTATS ANALYTIQUES DE GRÖGER.

	Résidu après calcination	$\text{CO}^2\%$ (non alcalin)	Cu%	$\text{H}^2\text{O}\%$
a) Précipité essoré ..	{ 59,79	20,17	33,61	19,95
	{ 60,53	19,84	33,18	20,4
b) Précipité lavé	58,97	20,07	33,75	20,83

9. — Ce sel est connu dans la littérature chimique sous le nom de sel de Gröger. En 1907 WOOD et JONES (3) essayèrent

(1) GRÖGER, *Ber.*, t. 34, p. 429 (1901).

(2) GRÖGER, *Ber.*, t. 34, p. 429 (1901).

(3) WOOD et JONES, *Proc. of the Cambridge Soc.*, XIV, p. 171 (1906-1908).

de le préparer à nouveau ; mais ces auteurs n'obtinrent pas des produits de composition constante. Ils en conclurent que le sel de Gröger n'était pas un composé défini mais une « mixture de composition variable ».

WOOD et JONES n'ont pas indiqué leurs résultats analytiques.

* * *

Depuis GRÖGER, 7 mémoires ont été publiés traitant de la précipitation réciproque à froid du carbonate ou bicarbonate de sodium et du sulfate de cuivre : un de PICKERING (1909) ; un de DUMICLIFF et LALL (1918) ; un de MOND et HEBERLEIN (1919) ; deux de RÉGINALD et HEPBURN (1925-1927) ; deux de COCOSINCHI (1929-1934).

Ces auteurs, sauf PICKERING, n'ont utilisé que des solutions étendues. Ils ont constaté que les précipités de première formation évoluaient avec le temps vers la forme malachite sans d'ailleurs s'occuper de son état d'hydratation : de ce point de vue ils sont donc d'accord avec GRÖGER. On va voir qu'ils ne le sont pas en ce qui concerne la nature du produit de première formation lui-même.

Dans l'exposé de leurs travaux nous ferons, pour être plus claire, une légère interversion chronologique exposant ceux de RÉGINALD et HEPBURN immédiatement après ceux de PICKERING, les mémoires de ces trois auteurs étant bien plus importants que ceux des autres auteurs.

10. — PICKERING (1) 1909, qui semble avoir ignoré le travail de GRÖGER (*) étudia, comme ce dernier, la précipitation du sulfate de cuivre par le carbonate neutre : puis celle par le bicarbonate de sodium.

a) *Dans son étude avec le carbonate neutre*, il suivit une marche originale et ingénieuse. Utilisant des solutions éten-

(1) PICKERING, *J. Chem. soc.*, t. 95, II, p. 1409 (1909).

(*) Il dit, en effet, au début de son mémoire, qu'il faut remonter une époque assez éloignée pour trouver un travail sur les carbonates du cuivre !

dues de sulfate de cuivre (0,05 p. 100 Cu) de façon à retenir en solution tout le gaz carbonique libéré, il constata par une série d'essais méthodiques que d'une part, il fallait, pour précipiter pratiquement la totalité de cuivre, ajouter (très exactement) 1,6 mol. CO^3Na^2 à 1 mol. SO^4Cu ; et que d'autre part, pour cette quantité de carbonate ajoutée, la solution cuivrique primitivement acide devenait alcaline.

Il en déduisit qu'au moment du mélange de leurs solutions, sulfate de cuivre et carbonate de sodium réagissaient en un seul palier dans le rapport de 10 mol. du premier pour 16 molécules du second. De plus, l'analyse ayant montré l'absence SO^3 dans le précipité, PICKERING admit que la totalité de cet anhydride, provenant du sulfate de cuivre, passait à l'état de SO^4Na^2 dissous dans les eaux-mères.

Enfin, comme il trouva à l'analyse que dans la liqueur provenant du mélange de 10 mol. SO^4Cu dissous (solution à 0,05 p. 100 Cu) et de 16 mol. CO^3Na^2 dissous, il y avait 12 mol. CO^3NaH , il écrivit la relation :



D'où il tira $x = 4$ ce qui donna la formule $5 \text{ CuO} \cdot 2 \text{ CO}^2$ (ou $2 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 3 \text{ CuO}$) pour représenter la composition de son précipité qu'il considéra comme constitué par un composé défini.

PICKERING, généralisant, admit que le précipité de première formation, résultant du mélange de carbonate de sodium et de sulfate de cuivre, est toujours constitué par le carbonate basique $2 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 3 \text{ CuO}$.

b) Quand il aborda l'étude de la précipitation du sulfate de cuivre par le bicarbonate de sodium, PICKERING reconnut vite qu'il devait changer de méthode, la précipitation du cuivre n'étant jamais complète (*), et le précipité contenant toujours de l'anhydride SO^3 en proportion relativement

* Bien que passant par un maximum pour une certaine valeur du rapport des quantités de SO^4Cu et CO^3NaH réagissant.

importante. C'est pourquoi il recourut à la méthode analytique ordinaire.

Il fit des essais en ajoutant successivement à 1 molécule SO^4Cu — toujours en solution à 0,05 p. 100 de cuivre — 1, 2, 4, 6 molécules de bicarbonate en s'arrangeant de façon à avoir des volumes égaux de réactif dans les différents cas ; il analysa (à l'état humide pensons-nous (*)) bien qu'il ne l'indique pas) ses précipités séparés des eaux-mères aussi vite que possible après leurs formations.

Il trouva que ces derniers contenaient :

Molécules CO^3NaH p. 1 mol. SO^4Cu	1	2	3	4
CuO.....	76,133	74,916	76,829	75,912
CO^2	21,265	22,441	22,322	22,535
SO^3	2,602	2,743	0,849	0,555

Il constata alors que si l'on supposait l'anhydride sulfurique à l'état de $\text{SO}^3.4\text{CuO}$ — le plus simple des sulfates basiques insolubles — les quantités restantes d'oxyde de cuivre et d'acide carbonique calculées en molécules CuO et CO^2 étaient sensiblement (et en tous cas mieux que dans n'importe quelle autre hypothèse) dans un rapport constant : le rapport 5/3 (**).

PICKERING en conclut qu'au moment du mélange de solution de sulfate de cuivre et de bicarbonate de sodium il y avait toujours formation du carbonate basique $5\text{CuO}.3\text{CO}^2$ (ou $3\text{CO}^3\text{Cu}.2\text{CuO}$) mêlé de sulfate $\text{SO}^3.4\text{CuO}$ (**), ce dernier sulfate étant en proportion d'autant plus forte que le rapport des molécules $\text{SO}^4\text{Cu}/\text{CO}^3\text{NaH}$ mises en présence était plus grand.

11. — REGINALD et HEPBURN (1) (1925-1927) ont repris l'étude des précipités de première formation obtenus à

(*) Cette supposition nous paraît nécessaire pour expliquer que la somme $\text{CuO} + \text{CO}^2 + \text{SO}^3 = 100$ dans toutes les analyses.

(**) Valeurs exactes des rapports CuO/CO^2 (en molécules) résultant des analyses : 5/2,92 ; 5/3,09 ; 5/2,75 ; 5/2,89 (moyenne 5/2,91).

(***) Teneurs des précipités en $\text{SO}^3.4\text{CuO}$: 12,94 %, 13,61 %, 4,22 %, 2,48 %.

(1) REGINALD et HEPBURN, *J. Chem. Soc.*, t. CXXX, p. 2883 (1927).

partir du SO^4Cu et du CO^3Na^2 , en utilisant la méthode analytique.

Ils firent réagir à 20°C . des quantités équimoléculaires de ces deux sels, suivant le mode opératoire de GRÖGER, mais en utilisant des solutions de concentrations comprises entre 0,0125 N et 2N.

Ils dosèrent le cuivre, l'acide carbonique, l'anhydride SO^3 de leurs précipités (qui étaient tous exempts de sodium), le cuivre, le carbonate de sodium, l'acide carbonique libre des filtrats correspondants.

Admettant que l'anhydride SO^3 des précipités s'y trouvait à l'état de SO^4Cu adsorbé (et non de $\text{SO}^3 \cdot 4\text{CuO}$ comme l'avait supposé PICKERING) ils constatèrent que l'acide carbonique et l'oxyde de cuivre, disponibles en vertu de leur hypothèse pour s'unir entre eux, n'étaient pas dans un rapport moléculaire constant, mais qu'au contraire ce rapport variait avec la concentration des solutions et dans le même sens.

Conc. sol.....	2 n	n	0,5 n	0,2 n
Mol. CO^2 p. 2 CuO	$\left\{ \begin{array}{l} 1,052 \\ 1,025 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,058 \\ 1,045 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,952 \\ 0,937 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,906 \\ 0,897 \end{array} \right.$
	(1)	(2)	(3)	(4)
Conc. sol.....	0,1 n	0,05 n	0,025 n	0,0125 n
Mol. CO^2 p. 2 CuO	$\left\{ \begin{array}{l} 0,802 \\ 0,794 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,744 \\ 0,732 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,678 \\ 0,678 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,623 \\ 0,623 \end{array} \right.$
	(5)	(6)	(7)	(8)

D'autre part, portant en ordonnées dans une représentation graphique les quantités de CO^2 contenues dans 1 gr. de leurs précipités et en abscisses les teneurs en ce même gaz CO^2 des filtrats correspondants, ils obtinrent une courbe assez bien exprimée par l'expression à coefficients numériques de la formule d'adsorption de Freundlich $a = 8,75 c^{0,130}$ (a = millimolécules CO^2 dans 1 g. de précipité ; c = molécules CO^2 dans 1 gr. de la solution en équilibre avec le précipité).

Ils conclurent que le précipité formé au moment du mélange de solutions de SO^4Cu et de CO^3Na^2 était le résultat d'un processus d'absorption, le corps adsorbé étant le gaz carbo-

nique et l'adsorbant l'hydroxyde de cuivre dans un « état très actif ».

La conclusion de RÉGINALD et HEPBURN fait penser à une hypothèse émise en 1908 par FREE (1), d'après laquelle les produits de première précipitation résultant du mélange de solutions de carbonates alcalins et de sulfate de cuivre pourraient être des solutions solides « $\text{CO}_2\text{Cu}(\text{OH})^2$ ».

* * *

12. — Le travail de DUNNICLIFF et LALL (1918) (2) a un caractère industriel, très peu scientifique.

Ces auteurs en effet ayant constaté que le carbonate du commerce vert avait une composition variable d'un lot à l'autre, cherchèrent à mettre au point un procédé de préparation donnant un produit de composition constante.

Ils obtinrent des produits de formule :



qu'ils considérèrent comme des composés définis.

Le premier était obtenu en mélangeant des solutions froides de SO^4Cu (solution saturée) et de carbonate neutre de sodium (solution à 10 %) et en laissant le précipité vingt-quatre heures au contact des eaux-mères ; le second, en traitant encore une solution saturée de sulfate de cuivre par une solution mixte de carbonate (5 %) et de bicarbonate (5 %) de sodium, le précipité étant laissé douze heures seulement au contact de ses eaux-mères.

13. — MOND et HEBERLEIN (1919) (3) firent eux aussi œuvre à but essentiellement pratique, cherchant à se rendre compte de la variation du comportement avec le temps, la température, etc..., des bouillies anticryptogamiques à base de carbonate de sodium et de sulfate de cuivre dites « bouillies bourguignonnes » ou encore « bouillies bordelaises ».

Ces auteurs ont fait un travail matériel considérable, ana-

(1) FREE, *J. Am. Soc.*, t. XXX, p. 1368 (1908).

(2) DUNNICLIFF et LALL, *J. Chim. Soc.*, t. CXIII, p. 718 (1918).

(3) MOND et HEBERLEIN, *J. Chim. Soc.*, t. CXIV, p. 908 (1919).

lysant, après des temps plus ou moins longs, eaux-mères et précipités. Mais ils se sont contentés de donner leurs résultats analytiques sans se préoccuper de la nature des carbonates et sulfates basiques de cuivre qui, pensent-ils, constituent les produits de première formation.

Malgré l'apparence, le travail de ces auteurs n'est pas important du point de vue qui nous occupe.

14. — COCOSINCHI (1929 et 1934) (1) a essayé de déterminer la nature des précipités de première formation résultant du mélange de solutions saturées de sulfate de cuivre et de solutions de différentes concentrations de bicarbonates de sodium ou de potassium, ou encore de solutions mixtes de carbonate et bicarbonate de sodium ou de potassium. Il opéra à différentes températures.

Il n'a jamais obtenu un produit reproductible, ce qu'il a attribué à une évolution excessivement rapide de ses précipités.

Le seul enseignement qu'on puisse tirer de son Mémoire, qui ne contient d'ailleurs ni renseignements sur le mode opératoire, ni résultats analytiques, est donc la difficulté du travail qu'il avait entrepris.

*
* *
*

En terminant cet exposé bibliographique on doit encore mentionner les noms d'AUGER et de Mme POULENC.

15. — L'étude d'AUGER (1914) (2) sur la précipitation ménagée à froid d'une solution concentrée mixte de CO^3Na^2 et CO^3NaH par une solution concentrée de sulfate de cuivre en présence d'un cristal d'azurite jouant le rôle d'amorce, a conduit à un *mode rapide de préparation de l'azurite artificielle* qui jusqu'alors était une rareté de laboratoire (*).

(1) COCOSINCHI, *Bull. Sect. Sc. Acad. Roum.*, 12-19 (1929) ; *Bull. Soc. Chim.*, août 1934, p. 1067.

(2) AUGER, *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 500 (1914-1929).

(*) Avant le travail d'AUGER, l'azurite n'avait été obtenue par les savants qu'en quantité infime et après une durée de l'ordre de plusieurs années. Aussi les auteurs n'avaient-ils pu faire l'analyse de leurs produits

Dans cette méthode, l'azurite n'est d'ailleurs pas un produit de première formation. C'est le produit de l'évolution sous légère pression de CO^2 d'un précipité floconneux de même aspect que le « carbonate bleu » ; il est dans un état instable, la malachite pouvant prendre naissance et envahir la masse entière.

Sa formation aux dépens du « carbonate bleu » amorphe est d'ailleurs précédée de celle de cristaux de CO^3Cu . $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$.

La méthode de préparation de l'azurite mise au point par ATGER consiste en une suite de précipitations partielles à la température ordinaire d'une solution concentrée mixte de CO^3Na^2 et CO^3NaH précipitations séparées par un repos du mélange sous légère pression de gaz carbonique (*).

18. — Mme POULENC (1932) (1) refaisant les expériences de BENRATH (2), qui avait cru obtenir du carbonate neutre

et les avaient-ils identifiés au composé naturel, d'après leur aspect extérieur. Seul un auteur, MILLESOVITCH (1906) (1), pensait l'avoir obtenue en quelques heures par fusion en tube scellé à 75° - 85° de $\text{Cl}^2\text{Cu} \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$. Les procédés employés consistaient en fait à transformer du carbonate bibasique de cuivre (malachite), déposé sur de la craie, en cristaux d'azurite à la température ordinaire, sous l'action lente du gaz carbonique sous pression (quelques atmosphères) [BECQUEREL, 1857 (2) ; DEBRAY, 1859 (3) ; WIBEL, 1873 (4) ; ou même à la pression atmosphérique (MICHEL, 1890 (5))].

(1) MILLESOVITCH, *Atti. Acad. Linc.*, t. 15 (12) p. 732 (1906).

(2) BECQUEREL, *C. R.* t. 1 (1866).

(3) DEBRAY, *C. R.*, t. 14, p. 218 (1873).

(4) WIBEL, *Neues Jahrbuch F. Mineral*, p. 242 (1873).

(5) MICHEL, *Bull. Soc. fr. minéral*, t. 13, p. 139 (1890).

(*) Elle comprend les opérations suivantes :

1^o Préparation de la solution mixte concentrée de $\text{CO}^3\text{Na}^2 + \text{CO}^3\text{NaH}$.

2^o Introduction d'un fragment d'azurite volumineux.

3^o Addition de la solution concentrée de sulfate de cuivre en quantité voulue pour saturer environ 1/10 de l'alcali.

4^o Abandon du précipité pendant quelques heures.

5^o Après tassement (accompagné de bleuissement) du précipité, addition d'une nouvelle fraction de la solution concentrée de sulfate de cuivre de façon à saturer encore 1/10 de l'alcalin primitif et ainsi de suite jusqu'à saturation des 9/10 de l'alcalin primitif.

6^o Décantation de la solution et addition d'une nouvelle-quantité de la solution mixte « $\text{CO}^3\text{Na}^2 + \text{CO}^3\text{NaH}$ », etc...

Entre chaque addition de sel cuivrique on doit ficeler soigneusement le bouchon du flacon pour que le gaz carbonique dégagé exerce une légère pression.

(1) Mme POULENC, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 883 (1932), 1, 1067 (1934).

(2) BENRATH et ESSERS, *Z. anorg. chim.*, 38, p. 151 (1926).

CO^3Cu , a préparé le sel double de GRÖGER $7 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2 \text{ CO}^3\text{K}^2 \cdot 17 \text{ H}^2\text{O}$; elle a trouvé à l'analyse qu'il correspondait à la formule $8 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2 \text{ CO}^3\text{K}^2 \cdot 18 \text{ H}^2\text{O}$ légèrement différente de la précédente ($\text{CO}^2\%$: 26.3 — $\text{Cu}\%$: 34.4 — $\text{H}^2\text{O}\%$: 19,36 — $\text{K}\%$: 9,6 — $\text{CO}^3\text{K}^2\%$ (diff.) : 16,6 perte nacelle : 40,3.

II. — Examen d'ensemble.

Caractères des recherches effectuées.

Etat des connaissances qui en résulte.

1. — *Caractères des travaux.*

1^o Toutes les recherches ont été faites avec le sulfate de cuivre.

2^o Les travaux à caractère critique — à l'exception de ceux de COCOSINCHI — n'ont été effectués qu'avec des solutions salines étendues.

Tous les auteurs ont utilisé le carbonate neutre de sodium. GRÖGER, PICKERING et COCOSINCHI ont utilisé également le bicarbonate de sodium : ce dernier a employé aussi le bicarbonate de potassium et des mélanges de carbonate et bicarbonate de sodium ou de potassium ;

3^o Les travaux effectués avec des solutions concentrées ont été faits avec le carbonate neutre de sodium, le bicarbonate de potassium ou des mélanges de carbonate et bicarbonate de sodium.

2. *Résultats.*

Les résultats peuvent se classer en deux catégories suivant que les auteurs ont utilisé des solutions alcalines étendues ou concentrées, celles-ci étant en grand excès.

A. — Résultats obtenus avec des solutions étendues.

Ces résultats sont de deux sortes selon que les travaux ont été entrepris en vue de déterminer la nature des préci-

pités après évolution au sein des eaux-mères ou dès leur formation.

1^o *Nature du précipité après évolution.*

Les auteurs sont d'accord pour considérer le précipité évolué comme une malachite artificielle (essais avec CO^3Na^2 et CO^3NaH seulement). Mais tandis que ROSE après analyse du produit séché à 100° , lui a attribué la formule $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ de la malachite naturelle, RUBÉNOVICH et GRÖGER y ont vu un carbonate de même nature mais un peu plus hydraté [GRÖGER : $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$ (précipité séché à l'air; RUBÉNOVITCH : $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (mode de dessiccation du précipité non indiqué)].

2. *Nature du précipité au moment de sa formation.*

Ici les conclusions sont des plus disparates.

On doit distinguer deux cas suivant le sel alcalin utilisé (CO^3Na^2 ou CO^3NaH).

α) PRÉCIPITATION PAR CO^3Na^2 .

α) D'après BRUNNER le précipité est constitué par un carbonate bibasique bihydrate : $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

β) D'après GRÖGER le précipité de première formation n'aurait la composition d'un carbonate bibasique que dans le cas de mélange à volumes égaux de solutions équivalentes de SO^4Cu et CO^3Na^2 (GRÖGER employait des solutions normales). Par conséquent le gaz carbonique (non à l'état de CO^3Na^2 adsorbé) et l'oxyde de cuivre ne seraient pas unis en un seul composé défini : il y aurait mélange, semble-t-il, d'après l'auteur, bien qu'il ne le dise pas formellement.

γ) D'après PICKERING l'oxyde de cuivre et l'anhydride carbonique (non à l'état de CO^3NaH) seraient combinés sous la forme du carbonate défini $2 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot 3 \text{CuO}$ ou $5 \text{CuO} \cdot 2 \text{CO}^2$ comme l'a écrit cet auteur qui ne s'est d'ailleurs pas préoccupé de l'état d'hydratation du sel en question, sa méthode ne lui permettant pas de l'établir.

δ) D'après FREE l'anhydrique carbonique et l'oxyde de cuivre formeraient des solutions solides.

ε) D'après REGINALD et HEPBURN le précipité serait un produit d'adsorption, le corps adsorbant étant l'hydroxyde de cuivre dans « un état de grande activité » et le corps adsorbé étant le gaz carbonique.

b) PRÉCIPITATION PAR LE CO^3NaH .

GRÖGER a conclu que le gaz carbonique et l'oxyde de cuivre disponibles dans ses précipités étaient unis sous la forme du composé défini : $8 \text{CuO} \cdot 5 \text{CO}^2 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$.

PICKERING a conclu par contre qu'ils étaient combinés à l'état du carbonate basique $5 \text{CuO} \cdot 3 \text{CO}^2$, sans s'inquiéter encore de l'état d'hydratation de ce sel.

Critique : ces deux derniers auteurs, pour arriver à leurs conclusions, avaient dû faire des hypothèses un peu gratuites sur l'état du sodium et de l'anhydride sulfurique qui se trouvaient dans leurs précipités (voir p. 4 et 10). C'est ainsi qu'ils admirent que le SO^3 se trouve à l'état de $\text{SO}^3 \cdot 4 \text{CuO}$ (Plus tard, REGINALD et HEPBURN, dont nous avons parlé ci-dessus, admirent au contraire, qu'il se trouvait à l'état de SO^4Cu).

B. — Résultats obtenus avec des solutions alcalines concentrées.

On doit encore considérer deux cas suivant qu'il s'agit du précipité au moment de sa formation ou après évolution.

1° *Nature du précipité au moment de sa formation.*

Un seul résultat (résultat presque négatif), celui de Cocosinchi qui après avoir fait de nombreux essais conclut à la formation de composés très rapidement transformables irréproductibles dans ses conditions opératoires.

2° Nature du précipité après évolution.

Les recherches se sont toutes bornées à quelques essais séparés qui ont abouti à des formules de préparation de quelques sels.

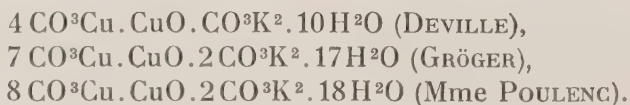
On distinguera ici 3 cas.

a) PRÉCIPITATION PAR CO^3Na^2 .

GRÖGER trouva que le précipité de première formation se transforme partiellement en beaux cristaux bleus du sel double $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$.

b) PRÉCIPITATION PAR CO^3KH .

DEVILLE, GRÖGER, Mme POULENC ont obtenu des cristaux d'un même corps, de l'avis des deux derniers auteurs, auquel ils ont attribué tour à tour les formules un peu différentes :



WOOD et JONES essayant de préparer ce corps, d'après les indications de GRÖGER, n'avait pas réussi à obtenir un produit de composition constante.

c) PRÉCIPITATION PAR UN MÉLANGE DE CO^3Na^2 et CO^3NaH .

GRÖGER indique avoir obtenu, après filtration de la liqueur primitive et évaporation du filtrat, le carbonate double $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$.

AUGER a montré que dans des conditions bien déterminées le précipité bleu d'abord formé, évolue sous légère pression de CO^2 vers la forme azurite, en présence d'une amorce.

III. — Conclusion et Plan du travail.

Par ce qui précède on voit que, malgré le grand nombre de travaux effectués, les connaissances sur la formation des carbonates de cuivre par mélange, même à température ordinaire, de solutions de sels cuivriques et de carbonates alcalins étaient bien incomplètes et souvent contradictoires.

Nous avons pensé qu'une étude systématique était nécessaire.

Nous avons utilisé des solutions plus ou moins concentrées de chlorure, sulfate et nitrate de cuivre d'une part et de carbonates neutres et acides de sodium et de potassium d'autre part.

Nous n'avons jamais mis moins d'un équivalent de carbonate alcalin (*) en présence d'un équivalent de sel cuivrique.

Notre exposé comprend quatre parties et un addendum :

PREMIÈRE PARTIE : Essais en vue de déterminer la nature des précipités au moment de leur formation.

DEUXIÈME PARTIE : Evolution des précipités au sein de leurs eaux-mères sous la pression atmosphérique.

TROISIÈME PARTIE : Evolution des précipités au sein de leurs eaux-mères sous pression de gaz carbonique.

Dans la QUATRIÈME PARTIE nous avons rapproché les résultats de nos recherches sur l'évolution des précipités.

Enfin, dans l'ADDENDUM nous avons groupé quelques renseignements et résultats secondaires concernant certains sels rencontrés au cours de notre travail.

(*) Par le mode opératoire inverse on ferait l'étude de la formation des sels de cuivre en présence d'un excès de solutions cuivriques, étude complémentaire de celle dont nous présentons les résultats dans le présent mémoire et à laquelle nous avons déjà un peu travaillé.

* * *

Ce travail a été commencé au laboratoire de M. le Professeur AUGER (laboratoire d'enseignement de chimie) et terminé à celui de M. le Professeur JOB (laboratoire de chimie B).

Nous prions M. le Professeur AUGER d'agréer l'expression de toute notre gratitude.

Nous le remercions d'avoir attiré notre attention sur la question des carbonates de cuivre et d'avoir guidé nos débuts dans la recherche scientifique.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à M. le Professeur JOB, qui nous a réservé un accueil si bienveillant dans son laboratoire. Nous le remercions vivement des conseils et des encouragements qu'il a bien voulu nous donner.

Nous gardons à M. LOMBARD une pensée toute particulière. Nous ne pourrions oublier l'intérêt constant qu'il nous a témoigné et l'aide qu'il nous a prodigué au cours de ce travail. Qu'il veuille bien accepter ici l'expression de notre sincère reconnaissance et profonde sympathie.

Enfin nous adressons un amical souvenir à M. EICHNER, notre précieux compagnon de travail.

PREMIÈRE PARTIE

Essais en vue de déterminer la nature des précipités au moment de leur formation.

GÉNÉRALITÉS

Nous avons utilisé des solutions de concentrations diverses de sels cuivriques et de carbonates acides et neutres de potassium ou de sodium, deux à deux équivalentes.

Dans des volumes V_A d'une solution alcaline, nous avons versé aussi rapidement que possible des volumes V_c de la solution cuivrique équivalente correspondante, V_c étant au plus égal à V_A de façon à n'être jamais en présence d'un excès de sel cuivrique. Les précipités obtenus ont été jetés sur filtre aussi rapidement que possible après le mélange des solutions. Nous les avons ensuite lavés, avec très peu d'eau (toujours la même quantité : 50 cm³ pour éviter les effets d'hydrolyse ou tout au moins les rendre minimum), essorés sur papier buvard et analysés sans délai.

Les volumes V_A et V_c ont été choisis de façon à ce que les poids des précipités des différents essais d'une même série fussent voisins les uns des autres et que les effets d'hydrolyse résultant des lavages fussent les mêmes ou sensiblement les mêmes s'ils n'étaient pas négligeables.

Les précipités obtenus à partir de solutions de concentrations nettement supérieures à la normale ont toujours été très complexes; ils contenaient l'anion du sel de cuivre et le métal du sel alcalin en quantités importantes à côté des éléments d'un carbonate de cuivre. Ces précipités étant

amorphes (au microscope et aux rayons X) l'interprétation de nos résultats analytiques aurait exigé des hypothèses invérifiables et par trop gratuites, du genre de celles de GRÖGER et de PICKERING, et aurait conduit à des conclusions pour le moins douteuses. Aussi n'avons-nous pas crû devoir exposer ici les résultats correspondants.

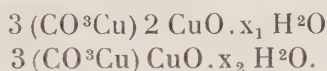
Par contre, la composition des précipités obtenus par mélange de solutions normales ou inférieures à la normale a toujours été simple. Nous exposons donc ci-après les résultats des essais faits avec des solutions de telles concentrations.

CHAPITRE PREMIER

Essais avec le chlorure cuivrique.

§ I. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium ou de potassium.

Formation des composés de formule :



Nous avons dosé le cuivre par électrolyse; l'acide carbonique, par déplacement au moyen d'acide sulfurique et absorption dans un excès de solution titrée de baryte contenu dans un tube à boules; le potassium à l'état de sulfate de potassium. Dans de nombreux essais nous avons recherché le chlore par le nitrate d'argent, nous n'en avons jamais trouvé. Nos produits ne contenaient pratiquement que les éléments du carbonate de cuivre soit : CuO et CO^2 , le sodium, lorsqu'ils en renfermaient, s'y trouvant en quantité négligeable.

A. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium.

a) RÉSULTATS.

Les résultats (*) des analyses de nos précipités sont contenus dans les colonnes 4 à 7 du tableau I.

(*) C'est avec les solutions 0,25, 0,4 et 1 normale que nous avons fait le plus grand nombre d'essais. Dans les autres cas nous nous sommes contentés de quelques expériences, les résultats obtenus concordant avec ceux de l'une ou l'autre des deux séries ci-dessus.

TABEAU I.

Précipités de première formation obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3NaH .

N° d'ordre des essais	Conc. des solutions	vol. de Cl^2Cu p. 100 vol. de CO^3NaH	ANALYSE DES PRÉCIPITÉS				Rap. mol. CuO/CO^2 de les pptés	FORMULES APPROCHÉES
			CO^2 (en gr)	Cu (en gr)	Na (en gr)	Cl (en gr)		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	0,05 n	25	0,044	0,105	0,001	néant	1,65	$3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 2 \text{ CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	d°	60	0,059	0,137	néant	néant	1,62	d°
3	d°	100	0,042 0,028	0,100 0,066	néant	néant	1,63 1,67	d°
4	0,125 n	60	0,048	0,098	-	-	1,64	d°
5	0,25 n	60	0,059	0,117	-	-	1,35	$3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	d°	100	0,096	0,195	-	-	1,37	d°
7	0,4 n	100	0,096	0,196	-	-	1,36	d°
8	0,5 n	25	0,074	0,140	0,001	-	1,31	d°
9	d°	60	0,040 0,068	0,122 0,133	0,001	néant	1,34 1,36	d°
10	d°	100	0,142 0,095	0,200 0,193	néant	-	1,37 1,36	d°
11	1 n	25	0,047	0,086	0,002	néant	1,32	d°
12	d°	40	0,102	0,190	-	-	1,36	d°
13	d°	60	0,101 0,069	0,194 0,133	-	néant	1,34 1,33	d°
14	d°	100	0,055 0,118	0,104 0,235	0,001	néant	1,33 1,36	d°

1.1

Nous avons calculé les valeurs du rapport moléculaire $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$ dans nos précipités (colonne 8). Les nombres obtenus se divisent en deux groupes les uns très voisins de 1,66, les autres de 1,33. Ceux du premier groupe correspondent à des solutions 0,05 et 0,125 normales, c'est-à-dire celles de plus faible concentration, et ceux du second groupe aux essais avec les solutions 0,25-0,4-0,5 et 1 normal.

Comme les formules



correspondent la première au rapport $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2} = 1,66$ et la

deuxième au rapport $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2} = 1,33$ nous avons conclu à la formation des deux sels ci-dessus dans les conditions de nos expériences.

Nous avons représenté graphiquement, sur la figure 1, les

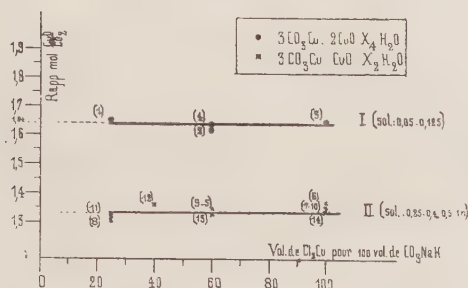


FIG. 1. — Précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3NaH (abscisse : vol. de Cl^2Cu pour 100 vol. de CO^3NaH).

valeurs du rapport $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$ en fonction des proportions relatives des sels mis en présence. Les points s'alignent évidemment le long de deux droites parallèles à l'axe des abscisses et d'ordonnée moyenne 1,64 et 1,33.

b) CONCLUSION.

Quand on mélange, à température et pression ordinaire, des solutions équivalentes de chlorure cuivrique de bicarbonate de sodium (solution cuivrique versée dans la solution alcaline) dans des proportions variant de 25 à 100 volumes de chlorure cuivrique pour 100 volumes de bicarbonate.

Si les concentrations des solutions sont comprises entre $\left(\frac{1}{20} - \varepsilon_1\right)N$ et $\left(\frac{1}{8} + \varepsilon_2\right)N$ on obtient un composé défini de formule :



Si les concentrations des solutions sont comprises entre $\left(\frac{1}{4} - \varepsilon_3\right) N$ et $(1 + \varepsilon_4) N$ on obtient également un composé défini mais de formule :



Nous n'avons pas fait d'essais avec des solutions de concentrations comprises entre 0,125 N et 0,25 N. Nous supposons que dans une partie de cet intervalle de concentrations on obtiendrait un mélange des deux carbonates (1) et (2) comme semble l'indiquer la figure 1', où nous avons représenté nos résultats en portant en abscisses la concentration des solutions et en ordonnées le rapport en équivalents : $\frac{CuO}{CO_2}$.

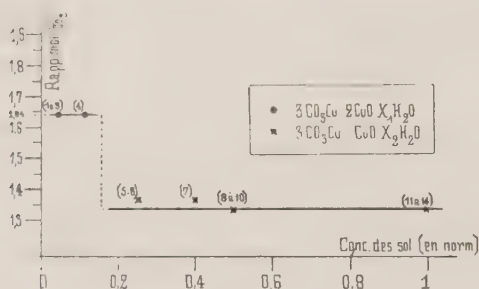


FIG. 1'. — Précipités obtenus à partir de solutions de Cl_2Cu et de CO_3NaH (abscisse: concentrations des solutions).
(La partie de la courbe qui est indiquée en pointillé n'a pas été étudiée.)

B. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de potassium.

a) RÉSULTATS.

Les résultats sont contenus dans le tableau II. Ils sont en tous points analogues à ceux obtenus avec le bicarbonate de potassium.

Les valeurs du rapport $\frac{CuO}{CO_2}$ (*) trouvés dans les différents

(*) Moyenne : 1,66 (valeurs extérieures : 1,63-1,67) et 1,34 (valeurs extérieures : 1,32-1,37).

TABLEAU II.

Précipités de première formation obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3KH .

N° d'ordre des essais	Conc. des sol.	vol. de Cl^2Cu p. 100 vol. de CO^3KH	ANALYSE DES PRÉCIPITÉS				rap. mol. CuO/CO^2 de les pptés.	FORMULES APPROCHÉES
			CO^2 (en gr)	Cu (en gr)	Ka (en gr)	Cl (en gr)		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	0,05 n	25	0,115	0,273	0,06	néant	1,65	$3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 2 \text{ CuOx}_1 \cdot \text{H}^2\text{O}$
2	d°	40	0,072	0,172	-	-	1,67	d°
3	d°	60	0,071 0,086	0,167 0,198	0,001	néant	1,63 (moy.) 1,66 (1,65)	d°
4	d°	80	0,048	0,098	-	-	1,64	d°
5	d°	100	0,071 0,046	0,172 0,111	néant	néant	1,66 (moy.) 1,68 (1,67)	d°
6	0,125 n	60	0,060	0,142	-	-	1,63	d°
7	0,25 n	60	0,047	0,086	-	-	1,32	$3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuOx}_2 \cdot \text{H}^2\text{O}$
8	d°	100	0,130	0,248	-	-	1,35	d°
9	0,5 n	25	0,089	0,173	néant	néant	1,35	d°
10	d°	80	0,049	0,094	-	néant	1,34	d°
11	d°	100	0,082	0,159	-	-	1,35	d°
12	1 n	25	0,070 0,072	0,122 0,128	0,01 0,015	-	1,25 (moy.) 1,26 (1,26)	d°
13	d°	60	0,062 0,129	0,118 0,249	0,01	néant	1,32 (moy.) 1,35 (1,33)	d°
14	d°	80	0,076	0,149	-	néant	1,37	d°
15	d°	100	0,129 0,067	0,247 0,130	0,08	néant	1,34 (moy.) 1,36 (1,35)	d°

2.11

cas donnent encore à la représentation graphique des droites parallèles à l'axe des abscisses d'ordonnées 1,66 et 1,34 (voir fig. 2).

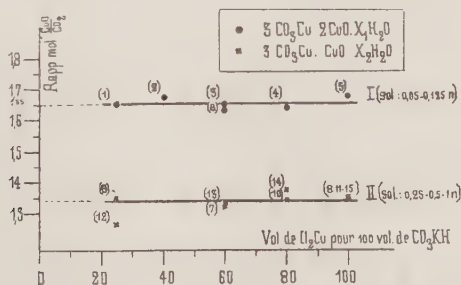


FIG. 2. — Précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3KH .

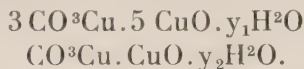
b) CONCLUSION.

La même que précédemment en remplaçant les mots « bicarbonate de sodium » par « bicarbonate de potassium » (formation des composés :



§ II. — **Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium ou de potassium.**

Formation des composés de formule :



A. -- *Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium.*

a) RÉSULTATS.

Nos résultats sont contenus dans le tableau III.

Examinons les valeurs du rapport moléculaire $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$ (colonne 8).

On voit que 5 de nos précipités contenaient très sensiblement 2,66 molécules de CuO pour 1 molécule de CO², dans 7 autres précipités la proportion était de 2 CuO pour 1 CO², enfin les quantités dans les 6 restants étaient comprises entre 2,75 et 3,5.

La représentation graphique des valeurs du rapport moléculaire $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$ en fonction des volumes de solutions cuivriques versés dans 100 volumes de solutions alcalines équivalentes, nous donne 2 courbes distinctes marquées I et II sur la fig. 3.

Chacune de ces courbes est formée d'une portion hyperbolique rapidement descendante, du côté des teneurs croissantes en carbonate alcalin, continuée vers la droite, à

TABLEAU III.

*Précipités de première formation obtenus à partir de solutions
de Cl^3Cu et de CO^3Na^2 .*

N° d'ordre des essais	coul. des solut.	vol. de $\text{Cl}_2\text{Cu}_2 \cdot 100$ vol. de CO^3Na^2	ANALYSE DES PRÉCIPITÉS				Rap. mol. CuO/CO^3 de les ptes. -	FORMULES APPROCHÉES
			CO^2 (en gr)	Cu (en gr)	Na (en gr)	Cl (en gr)		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	0,025 n	80	0,036	0,140	-	néant	2,64	$3\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 5\text{CuOy}_1\text{H}^2\text{O}$
2	d°	100	0,024	0,083	-	-	2,62	d°
3	0,05 n	25	0,032 0,020	0,153 0,092	0,001	néant	3,22 (moy.) 3,27 (3,24)	mélanges
4	d°	40	0,027	0,111	-	-	2,88	d°
5	d°	60	0,029 0,027	0,112 0,102	néant	-	2,70 (moy.) 2,62 (2,66)	$3\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 5\text{CuOy}_1\text{H}^2\text{O}$
6	d°	80	0,036 0,035	0,136 0,131	0,001	-	2,67 (moy.) 2,62 (2,65)	d°
7	d°	100	0,035 0,044	0,133 0,169	-	néant	2,64 (moy.) 2,66 (2,65)	d°
8	0,125 n	80	0,024	0,072	-	-	2,06	$2\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 3\text{CuOy}_2\text{H}^2\text{O}$
9	d°	100	0,046	0,136	néant	néant	2,01	d°
10	0,5 n	25	0,027 0,021	0,111 0,084	-	-	2,85 (moy.) 2,75 (2,80)	d°
11	d°	80	0,041	0,123	0,0015	0,001	2,01	$\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuOy}_2\text{H}^2\text{O}$
12	d°	100	0,065	0,188	0,002	-	1,99	d°
13	1 n	5	0,041 0,030	0,204 0,162	0,003	néant	3,46 (moy.) 3,51 (3,50)	mélange
14	d°	25	0,046 0,047	0,182 0,190	-	-	2,78 (moy.) 2,72 (2,75)	d°
15	d°	40	0,064	0,204	-	-	2,19	d°
16	d°	60	0,059 0,048 0,025	0,171 0,138 0,075	-	-	2,04 (moy.) 1,98 (2,03) 2,06	$\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuOy}_2\text{H}^2\text{O}$
17	d°	80	0,056 0,040 0,075	0,166 0,119 0,212	0,002	0,002	2,01 (moy.) 2,07 (2,00) 1,97	d°
18	d°	100	0,050 0,070	0,143 0,198	0,0015	0,001	1,97 (moy.) 1,95 (1,96)	d°

T. III

partir de l'abscisse 60, par une horizontale d'ordonnée 2,65 dans le cas de la courbe I et d'ordonnée 2 dans le cas de la courbe II.

Tous les points qui jalonnent la courbe I se rapportent aux précipitations avec des solutions 0,025 et 0,05 normale ; ceux qui jalonnent la courbe II se rapportent aux précipitations des solutions 0,125-0,5 et 1 normale, d'autre part les

formules $3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 5 \text{ CuO} \cdot y_1 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot y_2 \text{H}_2\text{O}$ correspondent aux valeurs 2,66 et 2 du rapport moléculaire $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$.

En conséquence nous avons conclu à la formation des deux sels de formule ci-dessus.

b) CONCLUSION.

Le précipité, qui se forme, quand on mélange, à la température et sous la pression ordinaire, des solutions équivalentes de chlorure cuivrique et de carbonate neutre de

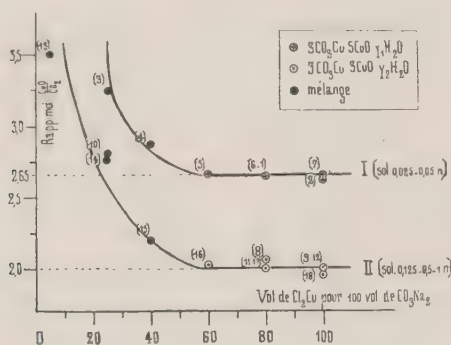


FIG. 3. — Précipités obtenus à partir des solutions de Cl^2Cu et de CO^3Na^2 (abscisses : vol. de Cl^2Cu pour 100 vol. de CO^3Na^2).

sodium de concentrations comprises entre 0,025 et 1 normale est : soit un composé défini soit un mélange.

Dans la limite de nos expériences, c'est un composé défini quand le rapport des quantités moléculaires de chlorure cuivrique et de carbonate de sodium mises en présence est égal ou supérieur à 0,6. C'est un mélange dans le cas contraire.

D'autre part, la nature du composé varie suivant l'état de dilution des sels mis en présence.

Pour des concentrations comprises entre $(0,025 - \epsilon_1) n$ et $(0,05 + \epsilon_2) n$ le composé défini correspond à la formule :



Pour des concentrations comprises entre $(0,125 - \varepsilon_3)$ n et $(1 + \varepsilon_4)$ n le composé défini est le corps :



Il n'a pas été fait d'essais avec des solutions comprises entre 0,05 et 0,125 n. Il nous semble que dans une partie de cet intervalle de concentrations on obtiendrait un mé-

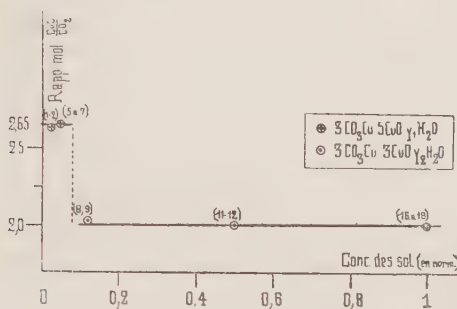


FIG. 3'. — Précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3Na^2 (abscisses : concentrations des solutions).

(La partie de la courbe en pointillé n'a pas été étudiée).

lange des deux carbonates (1) et (2) comme semble l'indiquer notre fig. 3' où nous avons représenté les résultats obtenus par addition à 100 vol. de solution de CO^3Na^2 de vol. de Cl^2Cu égaux ou supérieurs à 60 (abscisses : concentrations des solutions, ordonnées : rapport $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$).

On voit que les résultats de la précipitation avec des solutions de CO^3Na^2 diffèrent nettement de ceux obtenus avec les bicarbonates de sodium ou de potassium.

En ce qui concerne la nature des mélanges, correspondant aux parties descendantes des courbes I et II, nous pensons qu'ils doivent être constitués par la juxtaposition, en proportion variable, d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})^2$ et d'un des deux carbonates basiques précités.

B. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de potassium.

a) RÉSULTATS.

Ils sont contenus dans le tableau IV et représentés graphiquement sur la fig. 4.

TABEAU IV.

Précipités de première formation obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3K^2 .

N° d'ordre des essais	Cope. des sol.	vol. de Cl^2Cu p. 100 vol. de CO^3K^2	ANALYSES DES PRÉCIPITÉS				Rap. mol. Cu/CO^2 de les pptées	FORMULES APPROCHÉES
			CO^2 (en gr.)	Cu (en gr.)	K (en gr.)	Cl (en gr.)		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	0,05 n	40	0,043 0,060	0,178 0,257	-	-	2,89 2,9 (moy.)	mélange
2	d°	60	0,055 0,044	0,208 0,166	néant	-	2,60 2,61 (moy.)	$3 CO^3Cu, 5 CuOy, H^2O$
3	d°	80	0,055	0,211	-	-	2,65	d°
4	d°	100	0,054	0,207	-	néant	2,67	d°
5	0,125 n	60	0,042	0,123	néant	-	2,00	$CO^3Cu, 3 CuOy, H^2O$
6	d°	100	0,073	0,212	-	néant	2,00	d°
7	0,25 n	100	0,053	0,148	-	-	1,94	d°
8	0,5 n	25	0,046	0,193	-	-	2,92	mélange
9	d°	60	0,062	0,182	-	-	2,05	$CO^3Cu, 2 CuOy, H^2O$
10	d°	100	0,064	0,187	néant	néant	2,00	d°
11	1 n	10	0,043	0,212	0,01	-	3,44	mélange
12	d°	25	0,043 0,052	0,183 0,215	-	néant	2,96 2,86 (moy.)	d°
13	d°	40	0,062 0,047	0,209 0,157	-	-	2,31 2,33 (moy.)	d°
14	d°	60	0,057 0,065	0,168 0,192	0,002	néant	2,01 2,03 (moy.)	$CO^3Cu, CuOy, H^2O$
15	d°	80	0,049 0,053	0,141 0,150	-	-	1,98 1,97 (moy.)	d°
16	d°	100	0,041 0,043 0,065	0,120 0,121 0,156	0,002	néant	2,01 1,96 1,98 (moy.)	d°

T. IV

Ils sont rigoureusement identiques à ceux obtenus avec le carbonate de sodium.

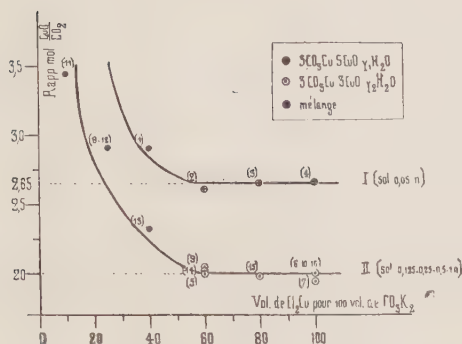


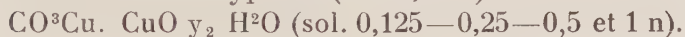
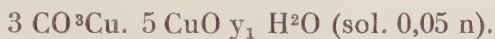
FIG. 4. — Précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO_3^2K^2 .

b) CONCLUSION.

La même que précédemment avec CO_3^2Na^2 .

Dans la limite de nos expériences, le précipité est tantôt un composé défini, tantôt un mélange. C'est un composé défini quand le rapport des quantités moléculaires de chlorure cuivrique et de carbonate de potassium est égal ou supérieur à 0,6.

Suivant la concentration des solutions, le composé défini répond à l'une des formules :



CHAPITRE II

Essais avec le sulfate et le nitrate de cuivre.

Pour rechercher l'influence possible de la nature de l'anion du sel de cuivre sur la nature du précipité formé, nous avons fait des précipitations avec des solutions 0,05 et 1 normales de bicarbonate de potassium et de sulfate ou nitrate de cuivre, et deux essais avec des solutions *n* de carbonate neutre de sodium et de sulfate de cuivre.

a) RÉSULTATS.

Nos résultats sont contenus dans le tableau V, où pour faciliter la comparaison nous avons reproduit ceux obtenus dans des conditions analogues avec le chlorure cuivrique.

Dans les essais avec le bicarbonate de potassium nous avons trouvé pour le rapport molaire $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}_2}$ des valeurs égales, aux erreurs d'expériences près, à 1,66 dans le cas des solutions 0,05 normales et à 1,33 dans le cas des solutions normales.

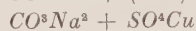
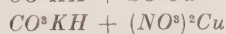
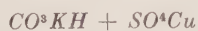
Dans les deux essais avec le carbonate de sodium (solution *n*) nous avons trouvé pour le même rapport la valeur 2.

b) CONCLUSION.

La nature de l'anion du sel cuivrique ne semble pas avoir d'influence sur le résultat de la précipitation.

TABEAU V.

Précipités de première formation obtenus à partir de :



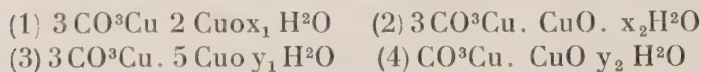
Comparaison avec ceux obtenus à partir de Cl^2Cu .

	N° ordre des essais	Cons. des sol.	vol. de Cl^2Cu p. 100 vol. de sol. a	ANALYSE DES PRÉCIPITÉS		Rap. sol. $\frac{\text{CO}^3\text{Cu}}{\text{CO}^3\text{Na}^3}$ de la pte	FORMULES APPROCHÉES
				Gr. de CO^2 de la pte	Gr. de Cu de la pte		
$\text{CO}^3\text{KH}-\text{SO}^4\text{Cu}$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
	1	0,06 n	25	0,042	0,098	1,63	3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 2\text{CuOx}_1 \cdot \text{H}^2\text{O}$
	2	d°	60	0,072	0,172	1,67	d°
	3	d°	100	0,053	0,126	1,65	d°
	4	1 n	25	0,060	0,112	1,34	3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuOx}_2 \cdot \text{H}^2\text{O}$
	5	d°	60	0,095	0,177	1,35 ⁶	d°
$\text{CO}^3\text{KH} - (\text{NO}^3)_2\text{Cu}$	7	0,05n	60	0,086	0,198	1,65	3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 2\text{CuOx}_1 \cdot \text{H}^2\text{O}$
	8	d°	100	0,082	0,200	1,67	d°
	9	1 n	60	0,109	0,214	1,35	3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuOx}_2 \cdot \text{H}^2\text{O}$
	10	d°	100	0,074	0,141	1,32	d°
$\text{CO}^3\text{Na}^3 - \text{SO}^4\text{Cu}$	11	1 n	60	0,063	0,187	1,99	3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 3\text{CuOx}_2 \cdot \text{H}^2\text{O}$
	12	d°	100	0,023	0,070	2,03	d°
$\text{CO}^3\text{KH} - \text{Cl}^2\text{Cu}$		0,05n	60	0,071	0,165	1,66	3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 2\text{CuOx}_1 \cdot \text{H}^2\text{O}$
		d°	100	0,048	0,111	1,68	d°
		1 n	60	0,062	0,118	1,35	3 $\text{CO}^3\text{CuO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
		d°	100	0,069	0,130	1,36	d°
$\text{CO}^3\text{Na}^3 - \text{Cl}^2\text{Cu}$		1 n	60	0,048	0,138	1,98	$\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 2\text{CuOx}_2 \cdot \text{H}^2\text{O}$
		d°	100	0,050	0,143	1,97	d°

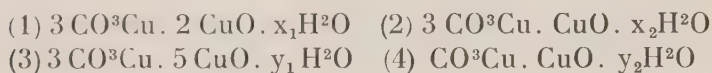
(4) dans les mêmes conditions CO^3NaH remplaçant CO^3KH : $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2} = 1,34$

CHAPITRE III

Détermination de l'état d'hydratation des Composés.



Nous nous sommes demandés quel était l'état d'hydratation des composés :



dont nous avons reconnu la formation dans des conditions bien déterminées.

Nous avons d'abord rechercher si l'on pouvait dessécher ces corps sans les altérer et ensuite, en cas d'affirmative, nous en avons fait l'analyse complète.

A. — *Essais de stabilité.*

Nous avons placé les précipités dans des dessiccateurs en présence d'acide sulfurique à la température du laboratoire, jusqu'à poids constant.

A l'analyse nous avons trouvé dans chacun des produits secs (1), (3) et (4) le même rapport CuO/CO^2 que dans les produits humides correspondants.

Avec le produit (2) sec nous avons, par contre, obtenu des valeurs de ce rapport variant irrégulièrement d'un essai à l'autre.

De nos essais nous avons conclu que l'on peut sécher à la température ordinaire, en atmosphère sulfurique les

carbonates 1, 3 et 4 sans les altérer mais qu'il n'en est pas de même du carbonate (2) le moins basique des trois.

B. — Détermination des valeurs de x_1 y_1 et y_2 .

L'analyse complète de nos produits (1), (3) et (4) desséchés à poids constant nous a donné les valeurs : $x_1 = 5$ ou 6, $y_1 = 9$, $y_2 = 6$.

Par conséquent nous devons écrire comme suit les formules des 4 carbonates basiques dont nous avons reconnu la formation :

- (1) $3\text{CO}^3\text{Cu}.2\text{CuO}.5\text{ ou }6\text{H}^2\text{O}$ (ou $5\text{CuO}.3\text{CO}^2.5\text{ ou }6\text{H}^2\text{O}$)
 (2) $3\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.x_2\text{H}^2\text{O}$ (ou $4\text{CuO}.3\text{CO}^2.x_2\text{H}^2\text{O}$)
 (3) $3\text{CO}^3\text{Cu}.5\text{CuO}.9\text{H}^2\text{O}$ (ou $8\text{CuO}.3\text{CO}^2.9\text{H}^2\text{O}$)
 (4) $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.2\text{H}^2\text{O}$ (ou $2\text{CuO}.\text{CO}^2.2\text{H}^2\text{O}$).

Dans le tableau VI on trouvera tous renseignements utiles concernant nos essais sur la possibilité de dessécher les produits humides (1), (3) et (4) et les analyses de nos produits.

TABLEAU VI.

NATURE DES ECHANTILLONS ANALYSES	ANALYSES DES PRECIPITES					RAPPORTS	
	Résidu après cal- cination	Cu pr.100	CO ² pr.100	H ² O pr.100	métal al- calin et Cl o/o	$\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$ ds le prod.soc	$\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$ ds le prod.hum
(1) $3\text{CO}^3\text{Cu}.2\text{CuO}.x_2\text{H}^2\text{O}$ a)	63,7	51,17 51,08	20,49 20,74	15,7	néant	1,70	1,65
d° b)	63,33	51,17 51,53	20,78 20,17	15,9	néant	1,70	1,67
(3) $3\text{CO}^3\text{Cu}.5\text{CuO}.y_1\text{H}^2\text{O}$	68,14	54,42 54,54	14,49 14,34	17,46	néant	2,62	2,62
(4) $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.y_2\text{H}^2\text{O}$	66,30	53,09 52,83	17,90 18,13	15,6	néant	2,03	2,06
3 $\text{CO}^3\text{Cu}.2\text{CuO}.5\text{H}^2\text{O}$	64,10	51,20	21,3	14,5	-	1,66	-
3 $\text{CO}^3\text{Cu}.2\text{CuO}.6\text{H}^2\text{O}$	62,4	49,84	20,72	16,88	-	1,66	-
3 $\text{CO}^3\text{Cu}.5\text{CuO}.9\text{H}^2\text{O}$	68,36	54,62	14,19	17,46	-	2,66	-
$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.2\text{H}^2\text{O}$	66,53	52,91	18,41	15,1	-	2,00	-

T.VI

L'échantillon 1 a) correspond à l'essai 2 du tableau II
 - 1 b) - - 5 du tableau I
 - 3 - - 17 - III
 - 4 - - 6 - III

N. B. — On remarquera que si on multiplie par 3 les coefficients moléculaires des constituants du carbonate, $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, nos 4 carbonates forment une série de carbonates basiques ou 3 molécules CO^3Cu sont unis respectivement à 1, 2, 3 et 5 molécules CuO . On peut penser que le terme à 4 CuO existe.

C. — Observation.

Nous nous sommes demandés si, dans le cas des précipitations avec les bicarbonates, on obtiendrait les mêmes précipités en employant des solutions saturées de gaz carbonique. Pour répondre à la question, nous avons fait trois essais avec le chlorure cuivrique et le bicarbonate de potassium.

Voici les résultats obtenus :

Concentrations des solutions'	n	n	$0,05\ n$
Vol. Cl^2Cu ajoutés à 100 vol. CO^3KH .	60	100	100
Rapport moléculaire CuO/CO^3 dans le précipité	1,32	1,34	1,66

Les rapports $\frac{\text{CuO}}{\text{CO}_2}$ ont la même valeur que ceux obtenus avec des solutions de mêmes concentrations dans lesquelles on n'avait pas dissout d'acide carbonique.

Donc le fait de dissoudre du gaz carbonique dans les solutions de bicarbonates alcalins employés, ne semble pas modifier la nature du précipité de première formation.

CHAPITRE IV

Rapprochement de nos résultats avec ceux des autres auteurs.

Les auteurs qui, avant nous (*) ont fait des recherches en vue de déterminer la nature des précipités de première formation résultant de mélange de solutions cuivriques et alcalines et ont tiré des conclusions de leurs travaux sont :

- 1^o dans le cas des précipitations avec des bicarbonates :
GRÖGER et PICKERING (essais avec SO^4Cu et CO^3NaH seulement);
- 2^o dans le cas des précipitations avec les carbonates neutres : BRUNNER, GRÖGER PICKERING, RÉGINALD et HEPBURN (essais avec SO^4Cu et CO^3Na^2 seulement).

Pour comparer leurs résultats aux nôtres nous avons reproduit sur les figures 5 et 6 les courbes représentatives de nos essais avec les carbonates et bicarbonates de sodium. Puis nous avons représenté, sur ces figures, quand nous avons eu les données suffisantes, les résultats (**) des auteurs ci-dessus.

1. Précipitations avec le bicarbonate de sodium (fig. 5).

α) GRÖGER avait conclu à la formation du composé défini $8 \text{ CuO} \cdot 5 \text{ CO}^2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ($5 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 3 \text{ CuO} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$).

Cet auteur avait fait 3 mélanges en proportions diverses de solutions *normales* :

(100 cm³ SO^4Cu + selon le cas : 100 ; 200 ;
50 cm³ $\text{CO}^3\text{NaH N}$).

(*) Voir Introduction.

(**) Dans notre mode de représentation.

Sur les 3 essais, 2 seulement sont comparables aux nôtres (nous n'avons jamais utilisé un excès de solution cuivrique).

La représentation graphique des rapports CuO/CO_2 correspondants à ces 2 essais nous a donné les points marqués G sur la figure 5 (*).

Ces points sont très voisins de notre courbe I qui correspond à la formation du composé : $3\text{CO}_3\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou

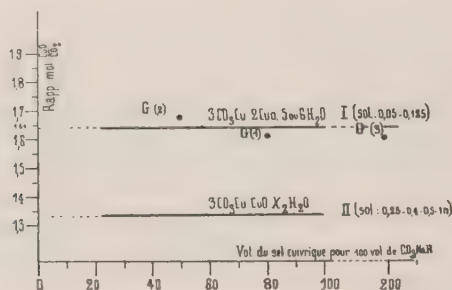


FIG. 5. — Comparaison entre nos résultats et ceux de GRÖGER (SO^4Cu et CO_3NaH).

$6\text{H}_2\text{O}$, alors qu'ils devraient d'après nos conclusions, se trouver au voisinage de notre courbe II, laquelle correspond à la formation du carbonate $3\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot x_2\text{H}_2\text{O}$.

Le désaccord entre GRÖGER et nous s'explique par l'altérabilité reconnue par nous du carbonate ci-dessus quand on le dessèche.

Nous pensons que le produit de GRÖGER était bien à l'origine du carbonate $3\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot x_2\text{H}_2\text{O}$, mais qu'il s'est appauvri en CO_2 pendant sa dessiccation, l'auteur l'ayant laissé sécher à l'air avant de l'analyser.

Observation. — Le point représentatif du troisième précipité de GRÖGER se trouverait à droite des 2 autres au voisinage de la même horizontale $\text{CuO}/\text{CO}_2 = 1,64$.

Ce fait milite en faveur de l'hypothèse de cet auteur,

(*) Les chiffres qui accompagnent ces lettres indiquent le numéro d'ordre des essais effectués par les auteurs.

savoir, que le SO^3 de son précipité était bien à l'état de $\text{SO}^3.4 \text{ CuO}$ et que dans le cas d'une précipitation au moyen d'un excès (au moins pas trop fort) de SO^4Cu , on obtient un mélange de ce sulfate avec les mêmes carbonates qui se forment seuls en présence d'un excès de CO^3NaH .

b) PICKERING avait conclu à la formation dans tous les cas du composé $5 \text{ CuO}.3 \text{ CO}^2$. Malheureusement il n'a pas indiqué les volumes totaux de ses mélanges ; par suite il nous a été impossible de représenter ses résultats sur notre figure 5. D'après les nôtres on doit admettre que ses solutions alcalines étaient de titre faible tout comme ses solutions cuivriques. Cet auteur aurait vraisemblablement constaté comme nous la formation du composé $3 \text{ CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{x}_2\text{H}_2\text{O}$ s'il avait opéré avec des solutions moins diluées.

Observation. — La présence de SO^3 dans les précipités de PICKERING s'explique par son mode de procéder ! Il versait en effet la solution alcaline dans la solution cuivrique.

L'accord de ses résultats avec les nôtres milite encore en faveur de l'hypothèse de la formation de $\text{SO}^3.4 \text{ CuO}$ dans le cas d'une précipitation par un excès, au moins pas trop grand, de SO^4Cu .

On remarque que PICKERING ne s'est pas inquiété de l'état d'hydratation du composé $5 \text{ CuO},3 \text{ CO}^2$.

2. Précipitation avec le carbonate neutre de sodium (fig. 6).

a) BRUNNER a conclu à la formation du composé $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.2 \text{ H}_2\text{O}$. Or, nous sommes arrivé à la même conclusion avec des solutions de concentration comprises entre $1/8$ et 1 f. n. , les volumes V_{cu} de solution cuivrique versés dans 100 vol. de solution de CO^3Na^2 étant supérieurs ou égaux à 60 .

L'auteur n'ayant pas indiqué les concentrations de ses solutions nous n'avons pas pu représenter ses résultats sur la figure 6.

b) GRÖGER qui a opéré à partir de solutions normales

n'avait pas conclu, on s'en souvient, à la formation d'un carbonate défini, mais plutôt d'un mélange.

Les points représentatifs de ses 3 résultats devraient se répartir le long de la courbe II figure 6.

En fait le premier se trouve exactement sur la dite courbe ; le troisième assez légèrement au-dessus mais le

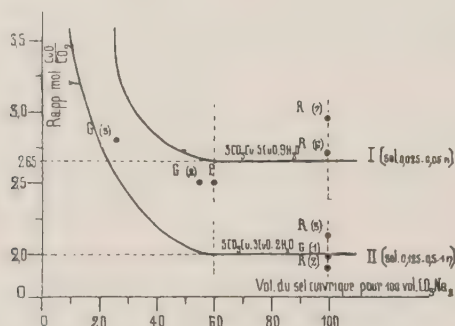


FIG. 6. — Comparaison entre nos résultats et ceux des autres auteurs (SO_4Cu et CO_3Na).

deuxième s'en écarte notablement. Il y a donc accord partiel entre les résultats de GRÖGER et les nôtres.

c) PICKERING avait conclu à la formation du composé $5 \text{ CuO} \cdot 2 \text{ CO}_2$ dans tous les cas, où l'on mélange du sulfate de cuivre et du carbonate neutre de sodium.

Il n'a fait qu'une détermination dont le point représentatif se trouve en P sur la figure 6.

Ce point est légèrement au-dessous de la partie horizontale de notre courbe I, mais on peut dire qu'il s'en rapproche d'une façon assez satisfaisante, si on se rappelle son mode de raisonnement (voir p. 9).

d) REGINALD et HEPBURN avaient conclu, de l'analyse des précipités de mélanges équimoléculaires de solutions dont les concentrations étaient comprises entre 0,0125 n et 2 n, à la formation de produits d'adsorption (adsorbant : $\text{Cu}(\text{OH})_2$; corps adsorbé : CO_2), sur leurs 8 essais, 4 seulement sont

comparables (*) aux nôtres les essais : 2, 3, 6 et 7 qui ont été faits avec des solutions 1, 0,5 — 0,05 — 0,025 n.

[Les points représentatifs des résultats correspondants sont ceux marqués R sur la figure 6 (**), tous d'abscisses 100].

Les points (6) et (7) devraient se trouver sur notre courbe I, les points (2) et (3) sur notre courbe II. En fait seul le point (7) s'écarte notablement de la position qu'il devrait occuper.

(*) En vertu des concentrations des solutions utilisées.

(**) Les chiffres entre parenthèses, à côté des divers points représentatifs, renvoient aux numéros d'ordre des essais de REGINALD et HEPBURN la page 11.

DEUXIÈME PARTIE

Evolution des précipités au contact des eaux-mères sous la pression atmosphérique.

GÉNÉRALITÉS

Pour cette partie de notre travail nous sommes partis de solutions cuivriques et alcalines de diverses concentrations comprises entre $1/20$ n et la saturation.

Nous avons mélangé soit des solutions équivalentes comme dans les essais du chapitre I, soit des solutions non équivalentes lorsque la solubilité différente des sels le nécessitait.

Pour étudier l'évolution au sein des eaux-mères des précipités amorphes bleus clairs d'abord formés, nous avons fait des prélèvements de ces précipités aussitôt après les mélanges et à des intervalles de temps compris entre $1/4$ d'heure et des temps plus ou moins longs (allant dans certains cas jusqu'à 2 ans) et nous avons examiné ces prélèvements au microscope.

CHAPITRE I

Essais avec le chlorure cuivrique.

§ I. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium ou de potassium.

A. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium.

a) RÉSULTATS.

Nos observations et toutes données utiles pour les interpréter se trouvent dans le tableau VII.

Les précipités, amorphes au début, se sont tous transformés après des temps plus ou moins longs en malachite.

Mais l'évolution : « précipité amorphe $\rightarrow$ malachite » s'est produite de façon différente suivant les concentrations des solutions mélangées.

PREMIER CAS : *Précipités obtenus à partir de mélanges de solutions équivalentes de concentrations $\leq 1/2 n$ (Essais 1 à 7).*

Les précipités étaient encore amorphes après sept à huit heures.

Entre la huitième et la vingt-quatrième heure, ils se sont transformés en malachite. A la vingt-quatrième heure la transformation était généralement complète.

DEUXIÈME CAS : *Précipités formés à partir de solutions de concentrations $\geq 4/5 n$.*

α) Deux à trois heures après la précipitation, la plupart des précipités étaient complètement transformés en beaux

TABLEAU VII.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3NaH à la température et pression ordinaires.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. Cl^2Cu pour 100 vol. de CO^3NaH	NATURE DES PRECIPITES							POURCENTAGE DES MELANGES PRIMITIFS en:		
	CO^3NaH	Cl^2Cu		au moment de leur formation	après 2 à 3 heures	après 7 à 8 heures	après 24 h.	après 4 j.	après 4 mois	après plus de 4 mois	CO^3NaH	Cl^2Cu	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
1	1/2 n	1/20 n	25	a (am)	am	am	am-M	M	-	-	0,33	0,06	0,03
2	d°	d°	60	a	am	am	M	M	-	-	0,26	0,12	0,056
3	d°	d°	100	a	am	am	-	M	M	-	0,20	0,15	0,07
4	1/2 n	1/2 d°	5	a	am	am	-	M	M	-	3,8	0,14	0,06
5	d°	d°	25	a	am	-	M	M	M	-	3,2	0,59	0,28
6	d°	d°	60	a	am	-	M	M	M	-	2,5	1,17	0,56
7	d°	d°	100	a	am	-	M	M	M	-	1,95	1,46	0,6
8	4/5 n	4/5 n	5	a	N	N-M	-	M	M	-	6,14	0,24	0,17
9	d°	d°	25	-	M-am	-	-	M	M	M (2ans)	5,15	1,04	0,47
10	d°	d°	60	-	am	M-am	-	M	M	-	4,03	1,95	0,9
11	1 n	1 n	2	a	N	N	N-M	M	M	-	7,8	0,12	0,06
12	d°	d°	5	a	N - am	N	N-M	M	M	-	7,6	0,3	0,14
13	d°	d°	15	a	N - am	N	N-M	M	M	-	7,0	0,84	0,4
14	d°	d°	25	a	N	N	N-M	M	M	M (1an)	6,4	1,27	0,56
15	d°	d°	60	a	am	am	-	M	-	-	5,0	2,4	1,7
16	d°	d°	100	a	am	am	am	M	-	-	4,0	3,1	1,4
17	d°	3,5 d°	2	N	N	N	N-M	M	M	-	7,8	0,4	0,02
18	d°	d°	5	N - am	N-M	N-M	M	M	M	M (1-an)	7,5	1,05	0,47
19	d°	d°	10	N - am	N-am	N-am	M	M	M	-	7,1	2,0	0,94
20	d°	d°	25	a	am	-	am	M	-	-	6,2	4,3	2,0
21	d°	7 n	2	-	N - am	N	N-M	M	M	-	7,7	0,86	0,4
22	d°	d°	5	-	am	N	N-M	M	M	M (2ans)	7,5	2,1	0,98

XVII

symboles

a = $3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 2\text{CuO}5 \text{ ou } 6 \text{ H}^2\text{O}$ (d'après nos résultats du chap. I)
 am = $3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2 \text{ H}^2\text{O}$
 - ppté amorphe
 M = malachite
 N = $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{ H}^2\text{O}$
 A = azurite

Densités des solutions employées

Conc. des sel.	3,	1/20 n	1/2 n	4/5 n	1 n	3,5 n	7 n
densités des sol. CO^3NaH	1,00	1,024	1,024	1,04	1,05	-	-
densités des sol. Cl^2Cu	1,00	1,024	1,024	1,04	1,05	1,18	1,38

cristaux bleus, de carbonate double $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{ H}^2\text{O}$ très reconnaissables au microscope.

D'autres étaient constitués partie de ce sel double, partie de substance amorphe.

3) Après sept à huit heures, dans certains échantillons le carbonate double $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{ H}^2\text{O}$ était transformé partiellement en malachite.

Les précipités des essais 15, 16 et 20 étaient, encore amorphes.

γ) A la vingt-quatrième heure, les précipités, où l'on avait constaté après sept à huit heures, la présence de

$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ étaient formés de malachite soit seule, soit mélangée du carbonate double ci-dessus non encore transformé.

ô) Après quatre jours tous les précipités sans exception étaient constitués par de la malachite (*).

b) REPRÉSENTATION GRAPHIQUE.

Nous avons représenté par des points sur la figure 7 la composition des différents mélanges avant toute précipitation (**) (abscisses : gr. de CO^3NaH dans 100 gr. du mélange ; ordonnées : gr. de Cl^2Cu dans 100 gr. du mélange, et gr. Cu *** dans 100 gr. du mélange).

Chaque point est accompagné :

1^o du numéro de l'essai correspondant (entre crochets, généralement au-dessus du point), afin de faciliter les renvois au tableau ;

2^o de différents symboles placés en général en-dessous du point, indiquant la succession des transformations observées : $\alpha = 3 \text{ CO}^3\text{Cu}.2 \text{ CuO}.5 \text{ ou } 6 \text{ H}^2\text{O}$; $\beta = 3 \text{ CO}^3\text{Cu}.\text{Cu}.\text{O}.\text{x}_2\text{H}^2\text{O}$; — am. = précipité amorphe ; M = malachite ; — N = $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3 \text{ H}^2\text{O}$; — NM = Mélange de $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3 \text{ H}^2\text{O}$ et de malachite ;

3^o de l'indication des temps écoulés entre le moment du mélange des solutions et ceux des observations indiquées par les symboles (indication en petits caractères au-dessous des divers symboles).

Interprétation : L'ensemble de nos points représentatifs divise notre diagramme en deux zones dont la droite AB en tirets est sensiblement la limite commune.

(*) Après un an, nous avons constaté la présence d'azurite dans le précipité de l'essai 18. Comme cette observation est isolée, nous nous demandons jusqu'à plus ample information, si elle n'a pas été la conséquence d'une erreur.

(**) Naturellement, nous avons tenu compte dans les calculs de la densité de nos solutions.

(***) Afin de faciliter la comparaison des résultats de nos présentes recherches avec Cl^2Cu et de celles avec SO^4Cu exposées plus loin (voir p. 63).

Ce fait nous explique pourquoi nous n'avons pas trouvé dans la littérature chimique de mode de préparation de ce sel double à partir du bicarbonate de sodium.

B. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de potassium.

a) RÉSULTATS.

Les résultats de nos observations et toutes données concernant les essais correspondant se trouvent dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3KH à la température et pression ordinaires.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. Cl ₂ Cu pour 100 vol. de CO ³ KH	NATURE DES PRÉCIPITÉS							POURCENTAGE DES MÉLANGES PRIMITIFS		
	CO ³ KH	Cl ² Cu		au moment de leur formation	après un temps variant de 1/4 d'heure à 1 heure	après 24 h.	après 4 j.	après 15 j. à 3 semaines	après 4 mois	après plus de 4 mois	CO ³ KH	Cl ² Cu	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
1	1/20 n	1/20 n	25	a	am	-	M	M	-	-	0,4	0,06	0,03
2	d°	d°	50	a	am	-	-	-	-	-	0,3	0,12	0,06
3	1/2 n	1/2 n	5	d°	-	am	M	M	-	M (1an)	4,6	0,15	0,07
4	d°	d°	25	d°	-	am-M	M	M	-	-	3,9	0,64	0,3
5	d°	d°	80	d°	-	M	-	-	-	-	2,7	1,4	0,6
6	d°	d°	100	d°	-	M	-	-	-	M (1an)	2,4	1,6	0,75
7	1 n	1 n	5	d°	-	M	M	M	-	-	9,0	0,3	0,14
8	d°	d°	25	d°	am	M	M	M	-	-	7,5	1,2	0,56
9	d°	d°	60	d°	am	M	M	M	-	-	5,9	2,4	0,17
10	d°	d°	80	d°	am	M	M	M	-	-	5,2	2,9	1,36
11	d°	d°	100	d°	am	M	M	M	-	-	4,7	3,1	1,64
12	1,5 n	1,5 n	5	d°	-	M	-	-	-	-	13,1	0,4	0,02
13	d°	d°	25	d°	X - am	X	X	X-M	M	-	11,1	1,8	0,9
14	d°	d°	40	d°	am	X-M	X-M	M	M	-	10,0	2,6	1,12
15	d°	d°	100	d°	am	M	M	-	-	-	5,9	4,6	2,16
16	2 n	2 n	5	d°	X	X	X	-	-	-	17,0	0,57	0,27
17	d°	d°	25	d°	X	X	X	X-M	M	-	14,4	2,4	1,17
18	d°	d°	40	d°	X - am	X	X	X	M	-	12,8	3,4	1,6
19	d°	d°	60	d°	am	M	M	M	M	-	11,2	4,7	2,2
20	2,5 n	2,5 n	5	d°	X (1 4 h)	X	X	X	M	M (2ans)	22,0	0,7	0,03
21	d°	d°	25	d°	X (1 4 h)	X	X	X	M	M-A (1-2ans)	17,8	2,98	1,41
22	d°	d°	40	d°	X (1 4 h)	X	X	X	M	-	15,9	4,2	2,0
23	d°	d°	60	d°	X (1 4 h)	X	X	X	M	M-A (1-2ans)	13,8	5,5	2,6
24	d°	d°	80	d°	-	-	-	M	M	-	12,3	6,9	3,24
25	d°	d°	100	d°	am	M	M	-	-	-	11,1	7,4	3,48
26	3,5 n	3,5 n	5	d°	X (1 4 h)	X	X	X-M	M	M (1-2ans)	21,3	1,0	0,47
27	d°	d°	25	d°	X (1 4 h)	X	X	X-M	M	M (1-2ans)	18,4	4,2	1,9
28	d°	d°	60	d°	X (1 4 h)	X-M	X-M	-	M	-	13,7	8,4	3,94
29	d°	7 n	5	d°	X (1 4 h)	X	X	X-M	M	M-A (1an)	21,1	1,97	0,94
30	d°	d°	25	d°	-	X	X	X-M	M	M (1-2ans)	17,1	8,0	3,76

échantillon analysé

T. VIII

symboles

$\alpha = 3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 2 \text{ CuO} \cdot 5 \text{ ou } 6 \text{ H}_2\text{O}$ (d'après nos résultats)
 $\beta = 3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$) du chapitre I
 $\text{am} = \text{ppté amorphe}$
 $\text{M} = \text{malachite}$
 $\text{X} = ?$
 $\text{A} = \text{azurite}$

Densités des solutions employées

Conc. des sol.	1/20 n	1/2 n	1 n	1,5 n	2 n	2,5 n	3,5 n	7 n
densités des sol. de CO^3KH	1,00	1,03	1,06	1,08	1,11	1,11		
densités des sol. de Cl^2Cu	1,00	1,02	1,06	1,08	1,10	1,15	1,18	1,38

Les précipités, amorphes au moment de leur formation, ont évolué soit vers la forme malachite, soit vers la forme azurite.

Pour faciliter l'interprétation nous distinguerons encore deux cas.

PREMIER CAS : *Précipités obtenus à partir de solutions de concentration ≤ 1 n.*

Les précipités n'ont pris la forme cristalline qu'après des temps compris entre un et quatre jours ; ils étaient alors transformés en malachite.

Les cristaux de malachite formés n'ont pas subi de transformation, même après un an.

DEUXIÈME CAS : *Précipités obtenus à partir de solutions de concentrations $\geq 1,5$ n.*

Au bout d'un temps compris entre un quart d'heure et quelques heures les précipités se sont en général transformés en cristaux bleu clair formés soit de longues aiguilles, soit de prismes ou de fines aiguilles enchevêtrées en rosaces.

Ces cristaux par leur aspect nous ont fait penser tout d'abord aux cristaux de carbonate double auxquels DEVILLE, GRÖGER et Mme POULENC ont attribué tour à tour les formules : $4 \text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}_3\text{K}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; $7 \text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2 \text{CO}_3\text{K}^2 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$. ; $8 \text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2 \text{CO}_3\text{K}^2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ et que WOOD et JONES ont considérés comme une « mixture ». Comme il subsistait, dans notre esprit, un certain doute à leur sujet nous les avons d'abord appelés « cristaux X » en attendant d'en faire l'analyse.

Dans la plupart des essais, après quinze jours, trois semaines, ces cristaux avaient évolué vers la forme malachite.

Après quatre mois la transformation en malachite était complète.

Dans 3 échantillons (n° 21, 23 et 29) nous avons constaté après un an et plus la présence de cristaux d'azorite. Par conséquent dans ces échantillons la transformation : « ma-

lachite → azurite » s'est produite sans aucun doute. Cette transformation ne s'est d'ailleurs poursuivie que très lentement (si elle s'est poursuivie); en effet, après deux ans le précipité 21 contenait relativement peu d'azurite; l'échantillon 23 par contre en contenait une quantité importante; le dernier, des traces seulement.

b) REPRÉSENTATION GRAPHIQUE.

Nous avons représenté nos résultats sur le graphique figure 8 (Ordonnées : gr. Cl^2Cu et Cu dans 100 gr. du mélange. Abscisses : gr. CO^3KH . dans 100 gr. du mélange).

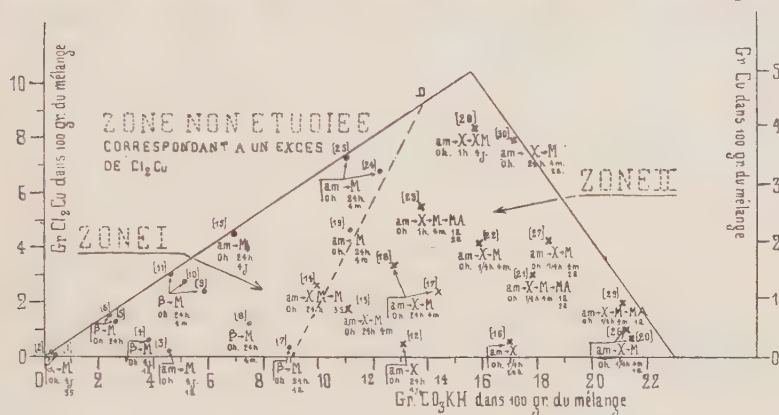


FIG. 8. — Evolution des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3KH .

Zone 1 : Transformation « précipité amorphe → malachite ».

Zone 2 : — « précipité amorphe → cristaux X → malachite ou azurite ».

Symboles : α = $3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot 2 \text{ CuO} \cdot 5 \text{ ou } 6 \text{ H}_2\text{O}$ (amorphe);

am = précipité amorphe

M = malachite

h = heure

j = jour

β = $3 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ (amorphe)

X = cristaux X

A = azurite

m = mois

a = année

Chaque point est encore accompagné de nombres et symboles analogues à ceux de la fig. 7 (voir les significations des symboles au bas du Tableau VIII).

Les points représentatifs divisent encore le diagramme en deux zones limitées sensiblement par la droite B D. :

La zone 1, à gauche, représente le domaine de transformation directe du précipité amorphe en malachite. Sa surface relative est bien moindre que celle de la zone correspondante de la figure 7 (système $\text{Cl}^2\text{Cu} - \text{Co}^3\text{NaH}$).

La zone 2 représente le domaine de transformation du précipité amorphe en malachite ou en azurite par l'intermédiaire des cristaux X.

Cette deuxième zone devrait, nous semble-t-il, être elle-même divisée en 2 sous-zones correspondant l'une à la formation finale de malachite ; l'autre à celle d'azurite (formée elle-même aux dépens de malachite issue de cristaux X). Nous n'avons malheureusement pas eu assez de précipités contenant de l'azurite pour délimiter même d'une façon approximative ces sous-zones.

C. — Nature des cristaux X.

Nous nous sommes préoccupés de rechercher la nature du sel X dont il vient d'être question.

Nous nous sommes d'abord assuré qu'on pouvait, sans l'altérer, le laver à l'eau, le dessécher et le conserver en atmosphère sulfurique. Cette certitude acquise nous pouvions en faire l'analyse.

a) L'EAU NE DÉCOMPOSE PAS LES « CRISTAUX X ».

Nous avons précipité 100 volumes d'une solution 2, 5 n de CO^3KH par 25 volumes de la solution équivalente de Cl^2Cu et avons divisé le produit cristallisé obtenu en cinq parts. Nous avons analysé chacune de ces parts à l'état humide : la première simplement essorée, la seconde lavée rapidement puis essorée, les autres essorées après des immersions dans l'eau pendant quatre, cinq et sept heures. L'eau était agitée énergiquement dans les 4 derniers cas et changée à plusieurs reprises dans les trois derniers.

On trouvera dans le tableau IX les résultats de nos analyses.

TABLEAU IX.

Analyses, à l'état humide, des cristaux X. Après différents traitements.

N° d'ordre des essais	TRAITEMENTS SUBIS PAR LES PFTES.	ANALYSE DES PRÉCIPITÉS			RAPPORTS	
		CO ² (en gr)	K (en gr)	Cu (en gr)	$\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{K}^2}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
1	essore	0,096	0,030	0,125	0,883	5
2	lave rapidement	0,071	0,041	0,097	0,95	6,2
3	4 heures en contact avec l'eau	0,208	0,132	0,283	0,94	5,92
4	5 heures en contact avec l'eau	0,144	0,029	0,061	0,96	6,00
5	7 heures en contact avec l'eau	0,122 0,121	0,068	0,165 0,170	0,96 0,96	6,1

On voit (col. 6 et 7) qu'il y avait :

dans les 4 fractions lavées { 0,95 mol. CuO pour 1 m. CO²
(fractions 2, 3, 4 et 5)..... } 6 — 2 at. K
et dans la fraction (1) ana- { 0,883 — 1 mol. CO²
lysée après essorage sans } 5 — 2 at. K
lavage

Les différences entre les valeurs trouvées pour les rapports CuO/CO², CuO/K² nous ont semblé pouvoir s'expliquer du fait que la fraction 1 était imprégnée d'eaux-mères.

Nous avons donc conclu que nos « cristaux X » pouvaient être maintenus sans altération dans l'eau pendant plusieurs heures et y être par conséquent soigneusement lavés.

b) LE SÉCHAGE EN ATMOSPHÈRE SULFURIQUE N'ALTÈRE PAS LES « CRISTAUX X ».

c) ANALYSE CHIMIQUE DE CES CRISTAUX, LEUR FORMULE.

Ces deux questions ont été résolues dans une même série d'opérations.

Nous avons préparé 4 échantillons par précipitation de

100 volumes d'une solution saturée de CO^3KH par 25 (1 et 2) 40 (3) ou 60 (4) volumes de la solution équivalente de Cl^2Cu . Nous avons lavé puis essoré les précipités; ensuite nous les avons séchés sur SO^4H^2 jusqu'à poids constant, et les avons enfin analysés.

Les résultats de nos analyses sont portés sur le tableau X.

On voit que dans les 4 précipités séchés les rapports $\text{CuO} : \text{CO}^2$ et $\text{CuO} : \text{K}^2$ ont été trouvés respectivement égaux à 0,96 et 6 toutes valeurs identiques aux erreurs d'observations près, à celles trouvées avec les précipités lavés, et analysés humides. Par conséquent, le fait de sécher les cristaux X sur SO^4H^2 ne les altère pas.

Formule. — Nos cristaux X contiennent du gaz carbonique du cuivre, du potassium et de l'eau.

Les valeurs des pourcentages trouvés pour chacun de ces éléments (sensiblement le même dans tous les cas étudiés) sont en moyenne :

CO^2 % : 26,65; — K % : 7,5; — Cu % : 36,4; — H^2O % : 20,2.

Or ces pourcentages correspondent d'une façon très approchée à ceux de la formule $5\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{CO}^3\text{K}^2.12\text{H}^2\text{O}$,

TABLEAU X.

Analyses de cristaux X lavés et desséchés sur l'acide sulfurique.

N° d'ordre des ÉCHANTILLONS	RÉSULTATS ANALYTIQUES (en pr. 100)					Rapports		
	CO^2	K	Cu	Résidu après élimination	H^2O (par diff.)	$\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{K}^2}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{H}^2\text{O}}$
1	27,10-26,60	7,59-7,50	36,18-36,26	58,66	20,55	0,96	6,00	0,500
2	26,81	-	36,12-36,18	-	-	0,95	-	-
3	26,25-26,60	7,40-7,55	36,79-36,72	59,34	20,23	0,96	5,90	0,51
4	26,93-26,70	7,40	36,68-36,77	59,48	19,80	0,95	6,00	0,52
$5\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{CO}^3\text{K}^2.10\text{H}^2\text{O}$	26,01	7,68	37,53	60,59	19,40	1	6,00	0,6
$5\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{CO}^3\text{K}^2.12\text{H}^2\text{O}$	26,14	7,42	36,28	58,56	20,57	1	6,00	0,5

(*) Ils ne renferment aucune trace de chlore.

laquelle est, comme on le voit, différente des formules attribuées au sel de GRÖGER (Voir les formules p. 18).

L'exactitude de la formule $5\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{CO}^3\text{K}^2.12\text{H}^2\text{O}$ a été confirmée par des analyses ultérieures dont nous donnerons les résultats en leur temps (Voir page 79).

§ II. — Chlorure cuivrique et carbonates neutres de sodium et de potassium.

A. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium.

a) RÉSULTATS.

Les résultats de nos observations et toutes les données utiles sont portés dans le tableau XI.

L'interprétation de ce tableau est moins aisée que celle des tableaux VII et VIII du fait de *l'évolution bien plus lente des précipités*.

Comme précédemment nous distinguerons encore 2 cas :

PREMIER CAS : *Précipités obtenus à partir de solutions équivalentes de concentrations $\leq 1\text{ n}$* (Essais 1 à 12)

α) Deux des précipités obtenus avec des solutions $1/20\text{ n}$ (concentration la plus faible des solutions utilisées) ont donné naissance directement après des temps d'ailleurs assez longs à de l'oxyde OCu . Ce furent ceux résultant de l'addition de 25 et 60 vol. de Cl^2Cu à 100 vol. de CO^3Na^2 (Essais 1 et 2).

β) Les précipités des essais 3 à 12 se sont transformés rapidement en malachite sauf ceux des essais 7 et 9 qui étaient encore amorphes après dix-huit mois : il est à noter que ces dernières ont été obtenues en utilisant de faibles volumes de Cl^2Cu par rapport aux volumes de CO^3Na^2 .

DEUXIÈME CAS : *Précipités obtenus à partir de solutions de concentrations $\geq 1,5\text{ n}$* (Essais 13 à 26).

TABLEAU XI.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3Na^2 à la température et pression ordinaires.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. Cl^2Cu pour 100 vol. de CO^3Na^2	NATURE DES PRÉCIPITÉS					POURCENTAGE DES MÉLANGES PRIMITIFS EN :		
	CO^3Na^2	Cl^2Cu		au moment de leur formation	après 12 h.	après 4 j.	après 8 à 15 j.	après 2 mois et plus	CO^3Na^2	Cl^2Cu	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
1	1/20 n	1/20 n	25	mél(am)	am	am-OCu	am-OCu	OCu(2m, 1an)	0,17	0,05	0,02
2	d°	d°	60	γ d°	am	am	am	am-OCu(2m) Am. OCu. M(1an)	0,15	0,12	0,88
3	d°	d°	80	γ d°	am	M	M	M (5 m)	0,13	0,16	0,07
4	d°	d°	100	γ d°	M	M	M	M (1 an)	0,1	0,15	0,07
5	1/8 n	1/8 n	80	δ d°	am	M	M	M (5 m)	0,35	0,3	0,14
6	d°	d°	100	δ d°	am	M	M	M (5 m)	0,3	0,4	0,19
7	1/2 n	1/2 n	25	mél d°	am	am	am	am (18 m)	2,0	0,6	0,28
8	d°	d°	100	δ d°	am	M	M	M (18 m)	1,2	1,6	0,75
9	1 n	1 n	5	mél d°	am	am	am	am (18 m)	5,2	0,3	0,14
10	d°	d°	25	mél d°	am	am	am	M (18 m)	4,07	1,2	0,56
11	d°	d°	60	δ d°	am	M	M	M	3,1	2,5	1,17
12	d°	d°	100	δ d°	-	-	-	-	2,5	3,2	1,4
13	1/5 n	1/5 n	1	- d°	-	→OCu	-	-	7,4	0,09	0,04
14	d°	d°	5	- d°	am	am	-	am-N(8m) N(18m)	7,06	0,4	0,19
15	d°	d°	25	- d°	am-N	am-N	am-N	N-M (8m) M (18m)	6,0	1,87	0,88
16	d°	d°	40	- d°	N-M	N-M	-	M (2ans)	2,2	2,66	1,27
17	d°	d°	70	- d°	M	M	-	M (2ans)	4,3	3,9	1,83
18	2 n	2 n	1	- d°	-	→OCu	-	-	9,6	0,12	0,06
19	d°	d°	5	- d°	am-N	am-N	N	N	9,2	0,6	0,27
20	d°	d°	25	- d°	am-N	N-M	N-M	M (5 m)	7,7	2,4	1,17
21	d°	d°	100	- d°	M	M	M	M	4,8	6,1	2,8
22	3,3 n	3,5 n	2	- d°	am	N	N	N (5 m)	13,8	0,4	0,19
23	d°	d°	5	- d°	am	N	N	N(1 an)	13,3	0,96	0,45
24	d°	d°	25	- d°	am-N	N	N	N(1 an)	11,2	4,0	1,9
25	d°	d°	60	- d°	am-N	N	N	N-M(1 an)	8,7	7,8	3,66
26	d°	d°	80	- d°	am	M	M	M (5 m)	7,7	9,2	4,32
27	d°	7 n	5	- d°	N	N	N	N (18 m)	13,2	1,9	0,9
28	d°	d°	25	- d°	N	N	N	N (8 m)	10,8	7,8	3,66

T. 41

$\gamma = 3 \text{ CO}^3\text{Cu.5CuO} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (d'après nos résultats du chapitre I)
 $\delta = 3 \text{ CO}^3\text{Cu.2CuO} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
 symboles am = ppté amorphe
 M = malachite $\text{Cu}_2\text{OH}_2\text{CO}_3$
 N = $\text{CO}^3\text{Cu.CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

densités des solutions employées

conc. des sol.	1/20 n	1/8 n	1/2 n	1 n	1,5 n	2 n	3,3 n	3,5 n	7 n
densités des sol. de CO^3Na^2	1,00	1,004	1,02	1,04	1,07	1,10	1,15	-	-
densités des sol. de Cl^2Cu	1,00	1,004	1,02	1,06	1,07	1,10	-	1,18	1,38

On doit diviser ces précipités en 3 groupes :

1^{er} groupe : (essais 13-18). Les précipités amorphes ont évolués en quelques jours vers la forme OCu.

2^e groupe : (essais 7, 21 et 26). Les précipités ont évolué directement vers la forme malachite après des temps compris entre douze heures et quatre jours.

3^e groupe : (tous les autres essais). Les précipités se sont

transformés assez rapidement en cristaux de CO^3Cu .
 $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

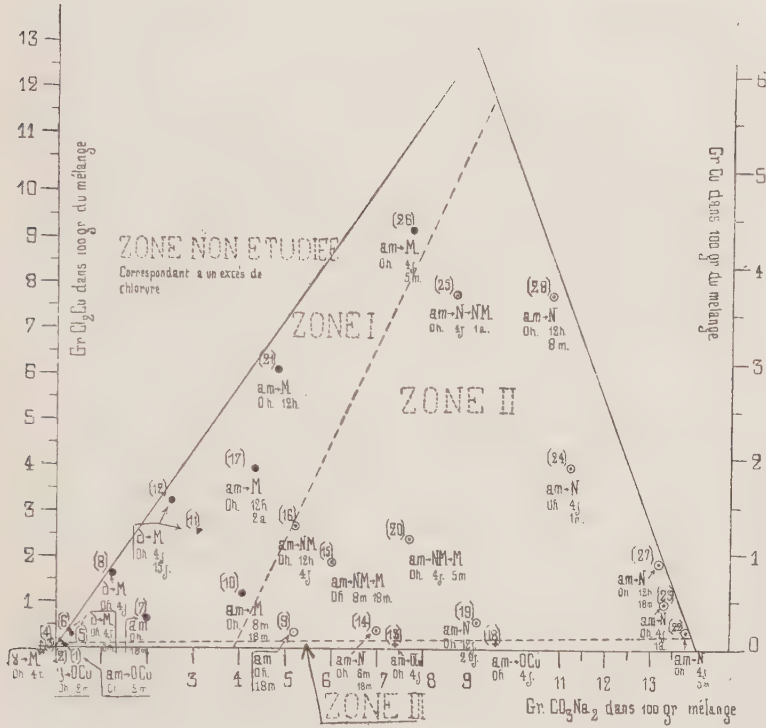


FIG. 9. — Evolution des précipités obtenus à partir des solutions de Cl^2Cu et de CO^3Na^2 .

- Zone 1 : Transformation « précipité amorphe $\rightarrow$ malachite »
 Zone 2 : — « précipité amorphe $\rightarrow$ $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »
 Zone 3 : — « précipité amorphe $\rightarrow$ O Cu »

Symboles : γ = $3\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 5\text{Cu} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ (amorphe)

am = précipité amorphe

δ = $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (amorphe)

N = $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

M = malachite

j = jour

h = heure

m = mois

a = année

Dans certains cas ces derniers cristaux se sont transformés peu à peu, partiellement ou totalement, en malachite ; dans d'autres, les plus nombreux, aucune transformation

« $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O} \rightarrow$ malachite » n'a été constatée même après des durées de l'ordre de 1 an.

b) REPRÉSENTATION GRAPHIQUE ET INTERPRÉTATIONS

Nos résultats sont représentés graphiquement sur la figure 9.

Notre diagramme comprend 3 zones :

1. *A gauche.* Une zone assez grande (zone 1) qui correspond à la transformation directe du précipité amorphe en malachite.

2. *A droite.* Une zone plus grande (zone 2) qui correspond à la transformation du précipité amorphe du début $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$.

Cette zone 2 se divise peut-être elle-même en 2 sous-zones l'une où s'effectue plus ou moins rapidement la transformation « $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O} \rightarrow$ malachite », l'autre où le carbonate double serait stable *.

N.-B. — Dans les essais avec « Cl^2Cu et CO^3NaH » nous avons constaté comme dans le cas présent l'existence d'un domaine de formation du $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$. Mais on doit remarquer que ce domaine était bien moins étendu que dans le cas présent et que le carbonate $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ y était relativement très peu stable.

3. *En bas.* Une zone très restreinte (zone 3) qui correspond à la transformation directe du précipité de première formation en CuO .

(*) Ce n'est là qu'une opinion, car d'une part nous n'avons pas fait suffisamment d'essais pour être affirmatif sur ce point, et d'autre part des essais faits avec SO^4Cu et CO^3Na^2 , rapportés plus loin, n'ont pas indiqué l'existence d'un domaine de stabilité du $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$.

B. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de potassium.

a) RÉSULTATS.

Les résultats sont inscrits sur le tableau XII.

Les précipités amorphes de première formation ont donné,

TABLEAU XII.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus avec des solutions de Cl^2Cu et de CO^3K^2 à la température et à la pression ordinaire.

N° d'ordre des essais.	CONC. DES SOL.		vol. Cl^2Cu p.p.t. vol. de CO^3K^2	NATURE DES PRÉCIPITÉS						Pourcentage des mé- langes primitifs en		
	CO^3K^2	Cl^2Cu		au moment de leur formation	après 24 heures	après 6 jours	après 15 jours à 3 semaines	après 2 à 5 mois	après plus de 5 mois	CO^3K^2	Cl^2Cu	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
1	1/20 n	1/20 n	25	- (am)	am	am	-	OCu(2m)	OCu(1an)	0.27	0.06	0.03
2	d°	d°	50	Y d°	am	am	-	OCu(2m)	OCu(1an)	0.21	0.12	0.056
3	d°	d°	80	Y d°	M	M	M	M (5m)	M (1an)	0.18	0.15	0.07
4	d°	d°	100	Y d°	M	M	M	M (5m)	-	0.17	0.17	0.08
5	1/8 n	1/8 n	60	δ d°	M	M	M	M (5m)	-	0.5	0.29	0.14
6	d°	d°	100	δ d°	M	M	M	M (5m)	M (-1an)	0.4	0.4	0.19
7	1/2 n	1/8 n	5	- d°	am	am	-	OCu(5m)	-	6.1	0.14	0.06
8	d°	d°	25	m61 d°	am	am	am	M (5m)	-	2.6	0.63	0.28
9	d°	d°	60	δ d°	am	am	-	M (5m)	-	2.1	1.2	0.57
10	d°	d°	100	δ d°	M	M	-	M (5m)	-	1.6	1.6	0.75
11	1 n	1 n	5	- d°	am	am	-	OCu(5m)	-	6.2	0.3	0.14
12	d°	d°	25	m61 d°	am	M	-	M (5m)	M (1 an)	5.2	1.2	0.56
13	d°	d°	40	m61 d°	M	M	M	M (5m)	-	4.7	1.8	0.84
14	d°	d°	60	δ d°	M	M	M	M (5m)	-	4.1	2.5	1.17
15	d°	d°	100	δ d°	M	M	-	M (5m)	M (1 an)	3.3	3.0	1.4
16	2 n	2 n	5	- d°	am	am	-	am	-	11.9	0.57	0.27
17	d°	d°	25	- d°	am	M	-	M (5m)	-	10.0	2.4	1.17
18	4 n	4 n	5	- d°	am	am-OCu	OCu	-	-	21.5	1.4	0.7
19	d°	d°	25	- d°	am	M	M	M (5m)	-	18.1	4.4	2.06
20	d°	d°	60	- d°	am	M	M	M (5m)	-	14.1	8.5	4.0
21	5,8 n	7 n	5	- d°	am	-	-	OCu(2m)	-	29.4	1.7	0.8
22	d°	d°	25	- d°	M	M	M	M (5m)	-	24.5	7.1	3.33
23	8,7 n	d°	5	- d°	am	am-OCu	-	OCu(5m)	OCu(18m)	39.9	1.5	0.7
24	d°	d°	25	- d°	am	M	M	M (2m)	-	33.9	6.5	2.9
25	d°	d°	60	- d°	-	M	M	M (5m)	-	26.5	12.7	6.0
26	d°	d°	100	- d°	-	-	-	M (5m)	-	21.4	16.5	8.0
27	11,6 n	d°	5	- d°	OCu	-	-	OCu(2m)	OCu(18m)	49.4	1.43	0.6
28	d°	d°	25	- d°	K(qqb)	K	K	OCu(2m)	OCu(18m)	42.4	6.1	2.8
29	d°	d°	60	- d°	K(qqb)	K - M	K-M	K-M (5m)	-	33.3	12.2	5.6
30	d°	d°	100	- d°	K(qqb)	M	M	M (5m)	-	27.4	15.8	7.4

T. XII

Symboles

Y = 3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 5\text{CuO} \cdot 9 \text{H}^2\text{O}$ (d'après nos résultats du chapitre I)

δ = 3 $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot 3\text{CuO} \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$

am= ppté amorphe

M = malachite

K = CO^3Cu , $\text{CO}^3\text{K}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$

Densités des solutions employées

Conc. des sol.	1/20 n	1/8 n	1/2 n	1 n	2n	4n	5,8 n	7 n	8,7 n	11,6 n
densités des sol. de CO^3K^2	1,00	1,003	1,02	1,05	1,11	1,21	1,3	-	1,44	1,56
densités des sol. de Cl^2Cu	1,00	1,003	1,02	1,06	1,11	1,21	-	1,38	-	-

après évolution, soit de l'oxyde OCu soit de la malachite.

Les transformations : « précipité amorphe $\rightarrow \text{OCu}$ » et les transformations : « précipité amorphe $\rightarrow$ malachite » se sont effectuées directement, sauf dans les 3 derniers essais opérés avec des solutions très concentrées où ces transformations se sont effectués par l'intermédiaire du sel double de Reynolds : $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 1\text{H}^2\text{O}$, bien reconnaissable au microscope (*).

b) REPRÉSENTATION GRAPHIQUE.

La représentation graphique de nos résultats nous a donné le diagramme de la figure 10.

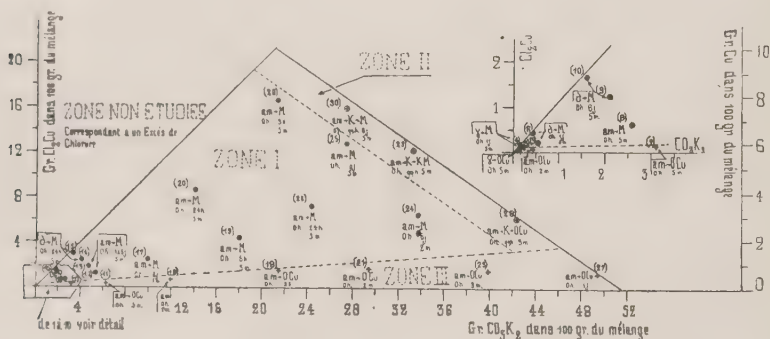


FIG. 10. — Evolution des précipités obtenus à partir de solutions de Cl_2Cu et de CO_3K^2

Zone 1 : Transformation « précipité amorphe $\rightarrow$ malachite »
 Zone 2 : — « précipité amorphe $\rightarrow \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 1\text{H}^2\text{O}$
 $\rightarrow \text{OCu}$ ou malachite »

Zone 3 : — « précipité amorphe $\rightarrow \text{OCu}$ »

Symboles : $\gamma = 3 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot 5 \text{CuO} \cdot 9 \text{H}^2\text{O}$ (amorphe)

am = précipité amorphe

M = malachite

j = jour

$\delta = \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$ (amorphe)

K = $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 1 \text{H}^2\text{O}$

h = heure

m = mois

a = ans

(*) Sur ce sel double, voir : M^{me} POULENC, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 883, 1932.

Ce diagramme se divise en 3 zones.

1. *A gauche.* Zone 1, très étendue, correspondant à l'évolution directe « précipité amorphe de première formation → malachite ».

2. *A droite.* Zone 2, peu étendue, correspondant à la transformation du précipité amorphe soit en CuO soit en malachite par l'intermédiaire des aiguilles de Reynolds ($\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{K}^2.1\text{H}^2\text{O}$).

Cette zone 2 doit évidemment se décomposer en 2 sous-zones selon que le terme final de l'évolution est l'oxyde OCu ou la malachite. Nos essais ont été malheureusement trop peu nombreux pour que nous puissions indiquer sur notre diagramme ces deux sous-zones même d'une façon approximative.

3. *En bas.* Zone 3, peu étendue, correspondant à l'évolution directe : « précipité amorphe → malachite ».

c) RAPPROCHEMENT DES DIAGRAMMES DES FIGURES 9 ET 10.

Les deux diagrammes qui schématisent nos résultats avec les carbonates neutres de sodium et de potassium se ressemblent en ce sens qu'ils comprennent chacun 3 zones.

Zone 1 à gauche : évolution directe « précipité amorphe → malachite ».

Zone 2 à droite : évolution « précipité amorphe → OCu ou malachite par l'intermédiaire d'un sel double : $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{K}^2.1\text{H}^2\text{O}$.

Zone 3 en bas : évolution directe « précipité amorphe → Ocu ».

Dans les 2 cas : la zone 3 est peu étendue.

Par contre, la zone 1 est assez restreinte et la zone 2 est étendue dans le cas de la précipitation par CO^3Na^2 . Tandis que c'est l'inverse dans le cas de la précipitation par CO^3K^2 .

En ce qui concerne les transformations :

$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O} \rightarrow \text{malachite ou OCu}$

$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{K}^2.1\text{H}^2\text{O} \rightarrow \text{OCu ou malachite}$

Nous pensons devoir souligner que la première est bien moins aisée que la seconde ou autrement dit que les aiguilles de Reynolds ont, au sein des eaux-mères, une stabilité bien moins grande que les cristaux de $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$.

CHAPITRE II

Essais avec le sulfate de cuivre.

Nous nous sommes demandés si les diagrammes d'évolution des précipités amorphes de première formation étaient encore valables pour un autre sel de cuivre que le chlorure.

Nous avons entrepris des essais avec le sulfate de cuivre

TABLEAU XIII.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de SO^4Cu et de CO^3NaH à la température et pression ordinaires.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. de SO^4Cu pr 100 vol. de CO^3NaH	Nature des précipités après des durées de qq. heures à 1 jour.	POURCENTAGE DES MELANGES PRIMITIFS en:	
	CO^3NaH	SO^4Cu			CO^3NaH	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
1	1/10 n	2,5 n	1	M	0,7	0,07
2	3/10 n	d°	1	M	2,8	0,07
3	d°	d°	5	M	2,66	0,38
4	d°	d°	10	M	2,5	0,7
5	1/2 n	d°	5	M	4,0	0,38
6	d°	d°	10	M	3,7	0,7
7	1 n	d°	1	N	7,9	0,07
8	d°	d°	5	N	7,6	0,37
9	d°	d°	10	N-M	7,2	0,66
10	d°	d°	20	M	6,6	1,22

T.XIII

d'une part et les carbonates CO^3NaH , CO^3KH et CO^3Na^2 d'autre part. Notre choix s'est fixé sur le sulfate de cuivre afin que nous puissions comparer les résultats de nos essais,

TABLEAU XIV.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de SO^4Cu et de CO^3KH à la température et pression ordinaires.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. de SO^4Cu pour 100 vol. de CO^3KH	NATURES DES PPTES			POURCENTAGE DES MELANGES PRIMI- TIFS EN:	
	CO^3KH	SO^4Cu		après une du- rée comprise entre un quart d'heure et 2 jours	après 4 j.	après 1 mois	CO^3KH	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	1/20 n	2,5 n	2	am(2j.)	M	-	0,5	0,15
2	1/4 n	d°	1	M(2j.)	M	-	2,5	0,08
3	d°	d°	10	M(2j.)	M	-	2,2	0,7
4	4/5 n	d°	1	M(2j.)	-	-	7,6	0,07
5	d°	d°	5	M(2j.)	-	-	7,2	0,37
6	d°	d°	10	M(2j.)	-	-	6,9	0,66
7	d°	d°	25	M(2j.)	M	M	6,0	1,45
8	1,25 n	d°	5	X(24h)	-	-	11,1	0,37
9	d°	d°	25	M(2j)	-	-	9,2	1,45
10	2,5 n	d°	5	X(14h)	X	X	21,3	0,33
11	d°	d°	25	X(1 h)	X	X	16,5	1,64
12	d°	d°	50	X(12h)	X	X	14,9	2,35
13	d°	d°	100	M(2 j)	M	-	11,1	3,7

T. XIV

TABLEAU XV.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de SO^4Cu et de CO^3Na^2 à la température et pression ordinaires.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. de SO^4Cu pour 100 vol. de CO^3Na^2	NATURE DES PRECIPITES			POURCENTAGE DES MELANGES PRIMITIFS	
	CO^3Na^2	SO^4Cu		après une du- rée comprise entre qq. heu- res et 10 jours	après 1 à 6 mois	après 1 an et plus	CO^3Na^2	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	1/10 n	2,5 n	1	am(10j.)	OCu(1m)	-	0,6	0,08
2	d°	d°	3	am-M(10j.)	M(1 m)	-	0,58	0,23
3	3/10 n	d°	1	am-OCu(10j.)	OCu(1 m)	-	1,28	0,06
4	d°	d°	5	-	M(1 m)	M(lan)	1,23	0,35
5	d°	d°	10	M(3j.)	M(1 m)	M(lan)	1,1	0,68
6	3/5 n	d°	1	OCu(3j.)	-	-	3,1	0,08
7	d°	d°	10	am(10 j.)	M(6 m)	-	2,8	0,68
8	d°	d°	20	M(10 j.)	-	M(lan)	2,5	1,28
9	1,2 n	d°	1	OCu(3j.)	-	-	6,0	0,06
10	d°	d°	30	M(3 j.)	M(6 m)	M(lan)	4,6	1,72
11	d°	d°	50	M(8 j.)	M(6 m)	-	4,0	2,44
12	4,8 n	d°	1	OCu(4j.)	-	OCu(1an)	8,8	0,08
13	d°	d°	10	N(q.q.h)	OCu(6 m)	-	8,0	0,64
14	d°	d°	25	N(q.q.h)	-	-	7,0	1,44
15	d°	d°	50	M(1 j.)	M(6 m)	-	5,8	2,40
16	2,4 n	d°	1	OCu(2j)	-	OCu(1an)	11,4	0,07
17	d°	d°	5	N(15 j.)	-	N-OCu(2ans)	11,0	0,33
18	d°	d°	10	N(15 j.)	N(6 m)	N-OCu(2ans)	10,4	0,64
19	d°	d°	25	N(q.q.h)	N(6 m)	N-M(1 an)	9,1	1,40
20	d°	d°	50	N(q.q.h)	-	-	7,6	2,36
21	d°	d°	80	M(1 j.)	M(6 m)	-	6,4	3,68
22	3,3 n	d°	1	OCu(3j.)	-	-	13,9	0,7
23	d°	d°	5	N(q.q.h)	-	N-OCu(2ans)	13,5	0,33
24	d°	d°	25	N(1 b.)	-	N-M(1 an)	11,3	1,36
25	d°	d°	80	N-M(1 j)	M(6 m)	-	7,9	3,08
26	d°	d°	100	M(3 j)	M(6 m)	-	7,1	3,44

T. XV

② échantillon analysé

quels qu'ils fussent, avec ceux des autres auteurs, qui ont tous utilisé ce sel.

Nous avons utilisé une solution 2,5 n c'est-à-dire prati-

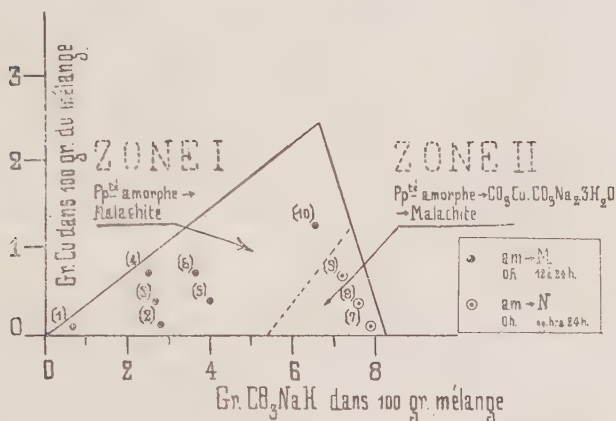


FIG. 11. — Evolution des précipités obtenus à partir de solutions de SO_4Cu et de CO_3NaH .

quement saturée de sulfate de cuivre et des solutions alcalines de diverses concentrations.

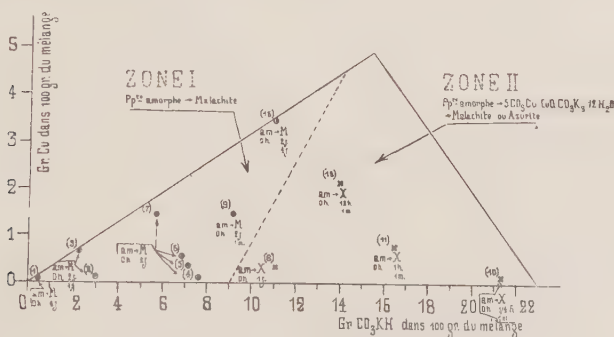


FIG. 12. — Evolution des précipités obtenus à partir de solutions de SO_4Cu et de CO_3KH .

Nos observations des précipités obtenus avec le CO_3Na^2 se sont échelonnés sur une période de deux ans ; celles des précipités obtenus avec les 2 autres sels sur les durées respectives de un mois (CO_3KH) et de un jour (CO_3NaH).

CHAPITRE III

Rapprochement de nos résultats avec ceux des autres auteurs.

DEVILLE, GRÖGER et PICHERING ont avant nous étudié l'évolution des précipités au sein de leurs eaux-mères.

Pour rapprocher leurs résultats des nôtres nous avons reproduit sur les figures 14, 15, 16 nos diagrammes d'évolution des figures 7, 8 et 9 en portant en ordonnées la teneur en Cu (Gr Cu dans 100 gr. du mélange) et nous y avons représenté (quand la chose a été possible) la composition des mélanges initiaux (avant toute précipitation) utilisés par ces auteurs.

§ 1. — Précipitations avec le bicarbonate de sodium.

La composition des deux mélanges initiaux de GRÖGER est représenté sur la figure 14.

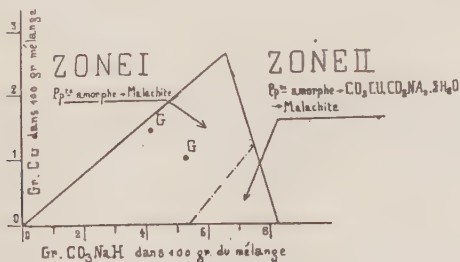


FIG. 14. — Comparaison entre nos résultats et ceux de GRÖGER (SO^4Cu — CO^3NaH).

Ces points se trouvent dans la zone d'évolution directe :
« précipité amorphe $\rightarrow$ malachite ».

GRÖGER ayant conclu à la formation de malachite ; ses résultats sont en accord avec les nôtres.

§ II. — Précipitation avec le bicarbonate de potassium.

DEVILLE (X essais) a obtenu après un temps qu'il n'a pas précisé des cristaux auxquels il a attribué la formule $4 \text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{CO}^3\text{K}^2.12 \text{H}^2\text{O}$.

GRÖGER à partir d'une solution concentrée de CO^3KH a obtenu « après un temps assez court » des cristaux qu'il a considérés comme identiques à ceux de DEVILLE, mais auxquels il a attribué la formule $7 \text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.2 \text{CO}^3\text{K}^2.17 \text{H}^2\text{O}$ (sel de GRÖGER).

Sur le diagramme de la figure 15 nous n'avons pu représenter que la composition des mélanges initiaux de GRÖGER, DEVILLE n'ayant pas indiqué les concentrations de ses solutions.

Les points représentatifs des 3 mélanges de GRÖGER se trouvent dans la zone 2 [précipité amorphe $\rightarrow$ sel X ($5 \text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{CO}^3\text{K}^2.12 \text{H}^2\text{O}$) $\rightarrow$ malachite ou azurite].

Nous estimons que ses résultats sont d'accord avec les nôtres puisque, comme nous l'avons dit précédemment, nous pensons que notre sel X et les carbonates doubles de GRÖGER et DEVILLE ne constituent qu'un seul et même composé (*).

En ce qui concerne les essais de DEVILLE, nous pouvons localiser les points représentatifs de ses mélanges initiaux dans la même zone 2 du diagramme de la figure 15.

Ni GRÖGER ni DEVILLE ne semblent s'être aperçus que les

(*) La légère différence entre les formules qui lui ont été attribuées semble pouvoir s'expliquer du fait que les autres auteurs ont dosé généralement le potassium par différence ou encore qu'ils ont mélangé très lentement leurs solutions !

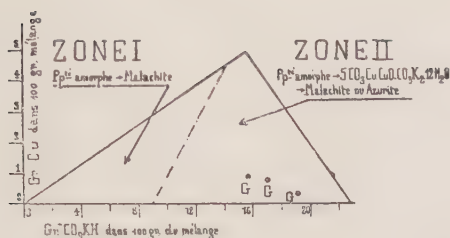


FIG. 15. — Comparaison entre nos résultats et ceux de GRÖGER ($\text{SO}^4\text{Cu} - \text{CO}^3\text{KH}$).

sels doubles, obtenus par eux, étaient des termes de transition dans l'évolution du précipité amorphe de première formation.

§ III. — Précipitation avec le carbonate neutre de sodium.

GRÖGER a fait 4 essais. Dans 3 essais (1-2-3) il a conclu à la formation de malachite. Dans le 4^e, il a obtenu des cristaux de $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mêlés d'impuretés.

Sur les 4 essais de GRÖGER, 3 seulement peuvent être rap-

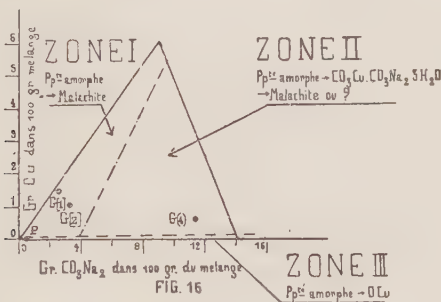


FIG. 16. — Comparaison entre nos résultats et ceux de GRÖGER et PICKERING ($\text{SO}^4\text{Cu} - \text{CO}^3\text{Na}^2$).

prochés des nôtres, l'essai 3 ayant été effectué en présence d'un excès de sel de cuivre.

Les points représentatifs (fig. 16) des mélanges initiaux (1-2 et 4) de GRÖGER se trouvent les deux premiers dans la

zone 1 (évolution directe, précipité amorphe $\rightarrow$ malachite) de notre diagramme, le 3^e (celui de l'essai 4) dans la zone 2 (évolution : « précipité amorphe $\rightarrow$ $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cu} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ $\rightarrow$ malachite ou ? »).

Les résultats de GRÖGER s'expliquent donc parfaitement au moyen de nos diagrammes.

PICKERING laissant évoluer au sein des eaux-mères un précipité obtenu à partir d'un mélange très étendu de solutions de So^4Cu et de CO^3Na^2 a obtenu de la malachite et de son expérience il a conclu à l'évolution « précipité primitif ($5 \text{ CuO} \cdot 2 \text{ CO}^2$) $\rightarrow$ malachite » dans tous les cas.

Notre étude montre qu'il s'est gravement trompé dans sa généralisation.

D'autre part, la représentation de la composition de son mélange initial sur la figure 16 donne un point sensiblement à l'origine au voisinage immédiat de la frontière des zones 1 et 3.

TROISIÈME PARTIE

Évolution des précipités au contact des eaux-mères sous une pression de gaz carbonique de 50 atmosphères

GÉNÉRALITÉS

Nous avons mélangé, dans les mêmes conditions que précédemment (chapitre I et II), des solutions de sel cuivrique et de carbonate ou bicarbonate de sodium ou de potassium à la pression ordinaire. Puis, aussi rapidement que possible après le mélange des solutions, nous avons soumis nos différentes préparations à une pression de CO_2 de 50 atmosphères.

Nous avons examiné au microscope les produits solides formés, à des intervalles de temps compris entre quelques heures et un mois ; dans quelques cas seulement nous avons poursuivi nos expériences pendant deux mois.

Dispositif expérimental.

L'appareil dont nous nous sommes servis pour effectuer nos essais est représenté sur la figure 17.

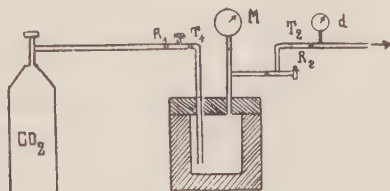


FIG. 17.

Il est constitué essentiellement par un autoclave sur le couvercle duquel sont fixés :

Un manomètre M , un tube d'entrée du gaz T_1 et un tube de sortie T_2 . Le tube d'entrée, muni d'un pointeau est relié à la bombe de gaz carbonique ; il est prolongé à l'intérieur de l'appareil par un tube de verre.

Le tube de sortie, muni lui aussi d'un pointeau est réuni à un détendeur d , permettant d'entretenir un courant continu de gaz dans l'appareil sans chute de pression.

A la fin de chaque opération, nous ramenions aussi vite que possible la pression intérieure de l'appareil de 50 à 1 kgr., ouvrons ce dernier et examinons les précipités au microscope (*).

Nous avons fait des essais avec le chlorure et le sulfate cuivriques, nous les exposons dans les deux chapitres suivants.

(*) Nous aurions voulu opérer la précipitation sous pression et déterminer la nature du produit au moment de sa formation ; mais les moyens dont nous disposions ne nous ont pas permis de mettre ces projets à exécution.

CHAPITRE PREMIER

Essais avec le chlorure cuivrique.

§ I. — Chlorure cuivrique et bicarbonates de sodium ou de potassium.

A. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium.

a) RÉSULTATS.

Les résultats de nos observations avec tous renseignements utiles sont portés sur le tableau 16.

Les précipités amorphes du première formation se sont tous transformés indirectement en azurite, sauf ceux de 3 essais (essais n° 1, 8 et 9) du fait, pensons-nous, que l'action du gaz carbonique n'avait pas été prolongé suffisamment longtemps.

L'évolution des précipités s'est produite différemment suivant la concentration des solutions mises en présence.

Nous distinguerons 2 cas.

PREMIER CAS : *Précipités obtenus*
à partir de solutions $\leq \frac{1}{2} n$.

Après six à sept heures, les produits amorphes avaient tous évolué vers la forme malachite, par gain de CO_2 . Après deux jours la malachite s'était transformée, partiellement en azurite. Enfin, après un mois la transformation « malachite $\rightarrow$ azurite » était complète.

DEUXIÈME CAS : Précipités obtenus

à partir de solutions $\geq \frac{4}{5} n$.

Dans la plupart des essais, après six à sept heures, nous avons constaté l'existence de cristaux se présentant sous forme de longues aiguilles. Au microscope nous n'avons pu les identifier à aucun des carbonates de cuivre connus,

TABLEAU XVI.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3NaH à la température ordinaire sous une pression de CO^2 de 50 atmosphères.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. de Cl^2Cu pour 100 vol. de CO^3NaH	NATURE DES PRECIPITES					POURCENTAGE DES MELANGES PRIMITIFS		
	CO^3NaH	Cl^2Cu		au moment de leur formation	après 8 h	après 24 heures	après 2 j.	après 1 mois	CO^3NaH	Cl^2Cu	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
1	1/20 n	1/20 n	25	a (am)	M	-	M-A	-	0,3	0,06	0,028
2	d°	d°	60	a	M	M	M-A	A	0,26	0,12	0,056
3	d°	d°	100	d°	M	M	M-A	A	0,20	0,15	0,07
4	1/2 n	1/2 n	5	d°	M	M	M-A	A	3,6	0,14	0,06
5	d°	d°	25	d°	M	M	M-A	A	3,2	0,59	0,28
6	d°	d°	60	d°	M	M	M-A	A	2,5	1,17	0,56
7	d°	d°	100	d°	M	M	M-A	A	1,95	1,46	0,6
8	4/5 n	4/5 n	5	d°	Y-M	Y-M	-	-	6,1	0,24	0,17
9	d°	d°	25	d°	Y-M	Y-M	-	-	5,15	1,04	0,47
10	1 n	1 n	5	d°	Y	Y	Y-A	A	7,6	0,3	0,14
11	d°	d°	25	d°	Y	Y	-	A	6,4	1,27	0,56
12	d°	d°	60	d°	am	M	M-A	A	5,0	2,4	1,7
13	d°	d°	100	d°	Y	M	M	A	4,0	3,1	1,4
14	d°	d°	5	d°	Y	Y	Y-M-A	A	7,6	1,0	0,47
15	d°	d°	25	d°	M	M	Y-M-A	A	6,2	4,5	2,0
16	d°	d°	5	d°	Y	Y	Y-M-A	A	7,5	2,1	0,99
17	d°	d°	100	d°	am	M-Y	M	A	7,06	3,1	1,4

T. XVI (4) échantillon analysé

$\alpha = 3 CO^3Cu.2CuO.5 ou 6 H^2O$ (d'après nos résultats du chapitre I)
 $\beta = 3 CO^3Cu. CuO \times 2 H^2O$
 symboles M = malachite
 Y =
 A = azurite

nous les avons désignés par la lettre Y en attendant d'en faire l'analyse.

Après deux jours, l'azurite apparaissait généralement dans chacun des essais. Après un mois, elle constituait la totalité du produit solide des diverses préparations.

Remarques :

1° Dans les expériences 14 et 16 nous avons cru reconnaître après deux jours, en dehors de la formation d'azurite, celle d'une petite quantité de malachite. Cette constatation nous a paru intéressante. Elle nous a fait penser que le sel Y se transformait en azurite en passant par la forme malachite; mais comme nous n'avons pas examiné nos pré-

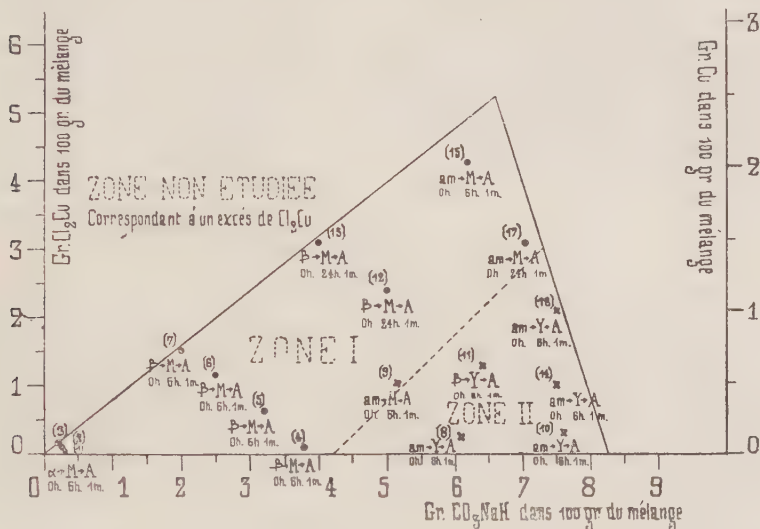


FIG. 18. — Evolution sous pression de CO_2 des précipités obtenus à partir de solutions de Cl_2Cu et CO_3NaH .

Zone 1 : Transformation « précipité amorphe $\rightarrow$ malachite $\rightarrow$ azurite »
 Zone 2 : — « précipité amorphe $\rightarrow$ sel Y $\rightarrow$ azurite »

cipités à des intervalles de temps compris entre deux jours et un mois, des expériences nouvelles restent à faire pour éclairer ce point.

2° Il semble intéressant de souligner le fait, retrouvé d'ailleurs plus loin avec CO_3HK , que sous pression de CO_2 , les composés amorphes de formules respectives $3\text{CO}_3\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 5$ ou $6\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (*) perdent une partie de leur gaz carbonique pour se transformer en malachite.

(*) Voir I^{re} partie, p. 25 et 26.

b) REPRÉSENTATION GRAPHIQUE.

Nos résultats sont représentés graphiquement sur la figure 18 (même mode de représentation qu'au chapitre précédent).

On voit que notre diagramme se divise en deux zones qui représentent :

La zone 1, le domaine de transformation du précipité amorphe en azurite par l'intermédiaire de la malachite ;

La zone 2, plus restreinte que la première, le domaine de transformation du précipité amorphe en azurite par l'intermédiaire du sel Y.

B. — Nature des cristaux Y.

Nous avons cherché à déterminer la formule du sel Y trouvé précédemment.

Après avoir vérifié au microscope qu'il pouvait être lavé à l'eau, et séché sur l'acide sulfurique dans une atmosphère de CO^2 (jusqu'à poids constant, sans être altéré, nous l'avons analysé.

Les cristaux soumis à l'analyse provenaient des essais 10 et 14 du tableau XVI. Ceux provenant de l'essai 10 avaient été séparés de leurs eaux-mères après quatre à cinq heures de traitement sous pression de CO^2 , les autres, après vingt-quatre heures.

Formule. — Les résultats de nos analyses sont portés sur le tableau XVII.

On voit que nos produits contenaient du gaz carbonique, du cuivre, du sodium et de l'eau. Aux erreurs d'expérience près, les valeurs moyennes des pourcentages trouvés pour chacun de ces éléments sont : CO^2 : 26,8 ; Cu : 37,8 ; Na : 4,6 ; H^2O : 21,10.

Or, elles correspondent d'une façon très approchée à celle de la formule : $5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$.

Des analyses ultérieures ont d'ailleurs confirmé la formule, ci-dessus (voir p. 82, tableau XX).

TABLEAU XVII.

Résultats des analyses des cristaux Y (provenant des essais avec CO^3NaH).

N° des essais du tableau XVI	RESULTATS ANALYTIQUES en p.100				Rapports		
	CO^2	Na	Cu	H^2O (par dif)	$\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Na}^2}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{H}^2\text{O}}$
10	26,87-26,66	4,6 - 4,58	37,74-37,90	21,10	0,98	5,95	0,50
14	26,96-27,00	4,8	36,80-37,10	22,20	0,96	5,82	0,47
5 $\text{CO}^3\text{Cu.CuOCO}^3\text{Na}^2\text{12H}^2\text{O}$	26,93	4,69	38,75	18,32	1	6	0,6
5 $\text{CO}^3\text{Cu.CuOCO}^3\text{Na}^2\text{12H}^2\text{O}$	25,88	4,51	37,35	21,17	1	6	0,5

T. XVII

Remarque. — Les cristaux Y correspondent exactement aux cristaux X du chapitre précédent. Ils répondent à la même formule : $5 \text{CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{M}^2.12 \text{H}^2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}$ dans les cristaux X $\text{M} = \text{Na}$ dans les cristaux Y).

Aucun auteur n'avait signalé avant nous l'existence d'un composé sodé de composition analogue à celle de nos cristaux Y.

C. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de potassium.

a) RÉSULTATS.

Les résultats sont portés sur le tableau XVIII.

PREMIER CAS : *Précipités obtenus à partir de solution* $\geq \frac{1}{2} n$.

Comme avec CO^3NaH , le précipité amorphe évolue rapidement vers la forme malachite (quelques heures).

Après deux jours, la malachite est partiellement transformée en azurite. La transformation est généralement complète après des temps compris entre quatre jours et huit jours.

DEUXIÈME CAS : Précipités obtenus à partir de solution ≤ 1 n.

TABLEAU XVIII.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3KH à la température ordinaire, sous une pression de CO^2 de 50 atmosphères.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.			vol. Cl^2Cu pour 100 vol. de CO^3KH	NATURE DES PRECIPITES						POURCENTAGES DES MELANGES PRIMITIFS EN I		
	CO^3KH	Cl^2Cu	au moment de leur formation		après 6 à 7 heures	après 8 jours	après 4 jours	après 8 jours	après 3 semaines	CO^3KH	Cl^2Cu	Cu	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	
1	1/20 n	1/20 n	25	a	(am)	-	A	-	-	0,4	0,66	0,03	
2	d°	d°	60	a	d°	M	-	A	-	0,3	0,12	0,05	
3	d°	d°	80	a	d°	M	-	A	-	0,27	0,13	0,06	
4	d°	d°	100	a	d°	M	-	-	A	0,25	0,16	0,07	
5	1/2 n	1/2 n	5	β	d°	M	-	A	A	4,6	0,15	0,07	
6	d°	d°	25 (h)	β	d°	M	-	A	-	3,9	0,64	0,30	
7	d°	d°	60	β	d°	M	-	A	M-A	3,0	1,2	0,56	
8	d°	d°	100	β	d°	M	-	A	M-A	2,4	1,6	0,75	
9	1 n	1 n	5	β	d°	X	X	X-A	-	9,0	0,3	0,14	
10	d°	d°	25 (h)	β	d°	X	X	X-A	-	7,5	1,2	0,56	
11	d°	d°	50	β	d°	X	am	X-M-A	-	6,8	1,8	0,84	
12	d°	d°	60	β	d°	M	-	A	A	5,9	2,4	1,17	
13	d°	d°	80	β	d°	M	-	A	M-A	5,2	2,9	1,36	
14	d°	d°	100	β	d°	M	-	A	M-A	4,7	3,1	1,4	
15	2 n	2 n	60	-	d°	X	X	X	-	11,2	4,7	2,2	
16	d°	d°	100	-	d°	M	-	A	-	9,0	6,0	2,82	
17	2,5 n	2,5 n	5	-	d°	X	X	X	-	22,0	0,7	0,03	
18	d°	d°	25	-	d°	X	X	X	-	17,8	2,98	1,41	
19	d°	d°	60	-	d°	X	X	X	-	13,8	5,5	2,6	
20	d°	d°	100	-	d°	M	-	A	X-A	11,1	7,4	3,48	
21	d°	3,5 n	5	-	d°	X	X	X	-	21,3	1,0	0,47	
22	d°	d°	25	-	d°	X	X	X	X-A	17,6	4,1	1,9	
23	d°	d°	60	-	d°	X	X	X	X-A	13,7	8,4	3,94	
24	d°	7 n	5	-	d°	X	X	X	-	21,1	1,97	0,94	
25	d°	d°	25	-	d°	A	X	X	X-A	17,1	6,0	3,76	

T XVIII

(4) échantillon analysé

symboles $\left\{ \begin{array}{l} a = 3 \text{ CO}^3\text{Cu}, 2\text{CuO}_5 \text{ ou } 6 \text{ H}^2\text{O} \\ \beta = 3 \text{ CO}^3\text{Cu}, \text{CuO} \times 2 \text{ H}^2\text{O} \\ M = \text{malachite} \\ X = 5 \text{ CO}^3\text{Cu.CuO}, \text{CO}^3\text{K}^2, 12 \text{ H}^2\text{O} \\ A = \text{azurite} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{(d'après nos résultats)} \\ \text{du chapitre I} \end{array} \right\}$

On peut diviser les précipités en deux groupes :

1^{er} groupe : (essais 12, 13, 14 et 16).

Les précipités ont évolué sensiblement comme dans le premier cas, vers la forme malachite, puis vers la forme azurite.

2^e groupe : (les autres essais).

En ce qui concerne la zone 2 nos résultats pourraient faire croire qu'elle est formée de deux sous-zones correspondant :

L'une à l'évolution : « Précipité amorphe $\rightarrow 5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O} \rightarrow \text{azurite}$ ».

L'autre à l'évolution plus simple : « précipité amorphe $\rightarrow 5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$ ».

En fait nous considérons cette conclusion comme téméraire, car nous avons l'impression que si nous avons prolongé l'action de CO^2 sous pression au delà de trois semaines, la transformation « $5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O} \rightarrow \text{azurite}$ » se serait manifestée dans les précipités de tous nos essais.

Comparaisons des diagrammes « $\text{Cl}^2\text{Cu} - \text{CO}^3\text{NaH}$ » (fig. 18) et « $\text{Cl}^2\text{Cu} - \text{CO}^3\text{KH}$ » « fig. 19).

Si l'hypothèse précédente est fondée, les diagrammes $\text{Cl}^2\text{Cu} - \text{CO}^3\text{NaH}$ et $\text{Cl}^2\text{Cu} - \text{CO}^3\text{KH}$ se ressemblent en ce qu'ils sont constitués chacun par 2 zones correspondant aux évolutions : précipités amorphe $\rightarrow$ malachite $\rightarrow$ azurite (zone 1),

: Précipité amorphe $\rightarrow 5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{M}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O} \rightarrow \text{azurite}$ (zone 2).

Mais la zone 1 est bien plus étendue dans le cas du système $\text{Cl}^2\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{NaH}$ que dans l'autre.

II. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium ou de potassium.

A. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium.

a) RÉSULTATS.

Ils sont contenus dans le tableau XIX.

Comme dans le cas des essais avec les bicarbonates, tous nos précipités avaient au bout de quelques heures pris la forme cristalline. D'autre part, après une durée variant de

quinze jours à 1 mois ils avaient évolué avec la forme azurite ; mais cette évolution s'est produite de façon différente suivant la concentration des solutions et les proportions des sels cuivriques et alcalins mis en présence.

PREMIER CAS : Précipités obtenus avec des solutions $\leq \frac{4}{5}n$.

L'évolution se produit suivant le schéma :

« Précipité amorphe $\rightarrow$ malachite $\rightarrow$ azurite ».

DEUXIÈME CAS : Précipités obtenus avec des solutions $\geq 1n$.

A première vue les résultats de nos observations paraissent un peu confus.

TABEAU XIX.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3Na^2 à la température ordinaire sous une pression de CO^2 de 50 atmosphères.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.			vol. de Cl^2Cu pour 100 vol. de CO_3Na^2	NATURE DES PRECIPITES				POURCENTAGE DES MELANGES PRIMITIFS		
	CO_3Na^2	Cl^2Cu	au moment de leur formation		après 6 à 7 h (ou plus)	après 4 j.	après 15 j. ou 1 mois.	CO_3Na^2	et :		
									Cl^2Cu	Cu	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	
1	1/20 n	1/20 n	25	mél. (am)	M	A	A	0,17	0,05	0,02	
2	d°	d°	60	Y d°	M	A	A	0,15	0,12	0,06	
3	d°	d°	80	Y d°	M	M-A	A	0,13	0,14	0,07	
4	d°	d°	100	Y d°	M	M-A	A	0,1	0,16	0,06	
5	1/2 n	1/2 n	5	Y d°	M	M-A	A	2,4	0,1	0,05	
6	d°	d°	25	mél. d°	M	M-A	A	2,0	0,6	0,28	
7	d°	d°	80	d° d°	M	M-A	A	1,4	1,4	0,66	
8	d°	d°	100	d° d°	M	M-A	A	1,2	1,6	0,75	
9	4/5 n	4/5 n	25	d° d°	M	-	-	3,2	1,2	0,56	
10	1 n	1 n	50	mél. d°	Y	Y	-	5,2	0,3	0,14	
11	d°	d°	25	mél. d°	Y	Y-M-A	A	4,07	1,2	0,56	
12	d°	d°	60	d° d°	M	M-A	A	3,1	2,5	1,17	
13	d°	d°	80	d° d°	M	M-A	A	2,7	2,9	1,64	
14	d°	d°	100	d° d°	M	M-A	A	2,5	3,2	1,4	
15	1,5 n	1,5 n	5	-	Y-N?	-	-	7,05	0,4	0,19	
16	d°	d°	25	-	Y	-	-	6,0	1,87	0,88	
17	d°	d°	100	-	M	-	-	3,9	5,0	2,35	
18	2 n	2 n	5	-	N	-	-	9,2	0,6	0,27	
19	d°	d°	25	-	N-Y?	-	-	7,7	2,4	1,17	
20	d°	d°	60	-	M	-	-	6,0	4,56	2,14	
21	d°	d°	100	-	M	-	-	4,8	6,1	2,8	
22	3,3 n	3,3 n	5	-	N	N-A	A	13,3	0,96	0,45	
23	d°	d°	25	-	N	N-A	A	11,2	4,0	1,9	
24	d°	d°	60	-	N-N?	M-A	A	8,7	7,2	3,66	
25	d°	d°	70	-	M-N?	M-A	A	8,1	8,26	3,33	
26	d°	d°	100	-	M	M	A	6,9	10,0	4,7	
27	d°	7 n	5	-	N	N	A	13,2	1,9	0,9	
28	d°	d°	25	-	N	N-A	A	10,8	7,8	3,66	
29	d°	d°	40	-	M	M	-	9,5	10,96	5,17	

T. XX

(4) échantillon analysé

$Y = 3 CO^3Cu. 5 CuO. 9 H^2O$ (d'après nos résultats du chapitre I)
 $S = CO^3Cu. 1 CuO. 2 H^2O$
 $M = malachite$
 $Y = 5 CO^3Cu. CuO. CO^3Na^2. 12 H^2O$
 $N = CO^3Cu. CO^3Na^2. 3 H^2O$
 $A = azurite$

On les interprétera cependant facilement si l'on divise nos essais en 2 groupes :

1^{er} GROUPE : *Mélanges initiaux contenant une forte proportion de sel cuivrique.*

L'évolution est alors comme dans le 1^{er} groupe :

« Précipité amorphe → malachite → azurite ».

2^e GROUPE : *Mélange initiaux contenant une forte proportion de carbonate alcalin.*

α) Evolutions : « Précipité amorphe → $5 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ → azurite » avec des solutions 1 n et 1,5 n.

β) Evolutions : « Précipité amorphe → $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ → azurite » avec des solutions $\geq 2 \text{ n}$.

Nous avons identifié facilement au microscope les sels $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ et le sel $5 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (le sel Y de nos essais avec CO^3NaH).

Cependant pour plus de sûreté, en ce qui concerne le sel basique ci-dessus, nous avons analysé des échantillons de cristaux préparés à partir de solutions correspondant aux essais 10 et 11 (Tab. XIX).

TAB. LEAU XX.

Résultats des analyses des cristaux Y (provenant des essais avec CO^3Na^2).

	N° d'ordre des essais correspondant au tableau XX	RESULTATS ANALYTIQUES EN P.100				Rapports		
		CO^2	Na	Cu	H_2O (par différence)	$\frac{\text{CuO}}{\text{CO}^2}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Na}^2}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{H}_2\text{O}}$
	10	27, 14-27, 20	4, 85-4, 90	36, 64-36, 73	22, 2	0, 95	5, 8	0, 47
	11	26, 62	4, 70	37, 82	21, 2	0, 96	5, 95	0, 50
	$5 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuOCO}^3\text{Na}^2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	25, 93	4, 69	38, 75	18, 32	1	6	0, 6
	$5 \text{ CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuOCO}^3\text{Na}^2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	25, 88	4, 51	38, 35	21, 17	1	6	0, 5

T. XIX

Les cristaux correspondant à l'essai 10 avaient été retirés de leurs eaux-mères après quatre ou cinq heures, ceux corres-

pendant à l'essai, 11 l'avaient été après vingt-quatre heures.

Les résultats de nos analyses sont contenus dans le tableau XX.

On voit qu'ils correspondent d'une façon très approchée à la formule primitivement trouvée.

b) REPRÉSENTATION GRAPHIQUE.

Les résultats de nos observations sont représentés graphiquement sur la figure 20.

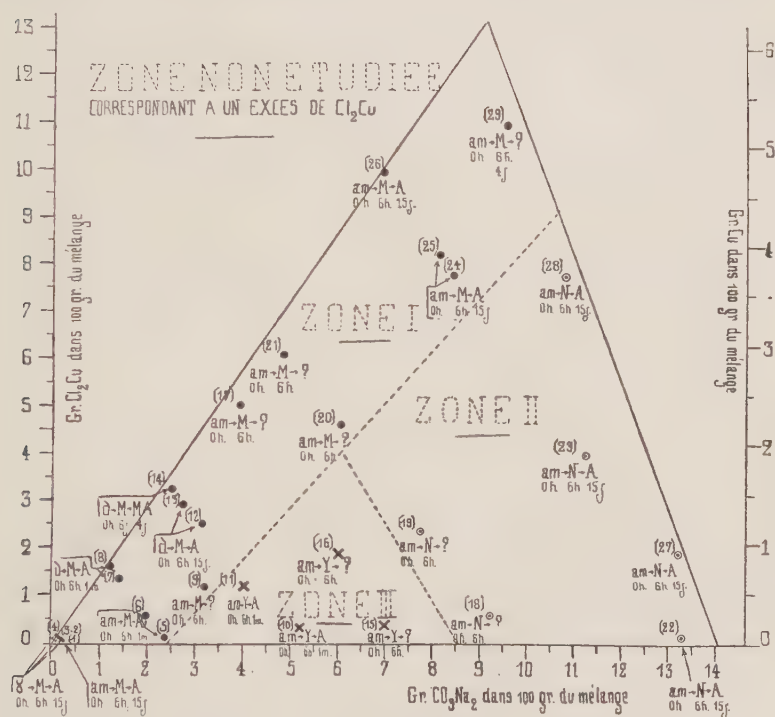


FIG. 20. — Evolution, sous pression de CO_2 des précipités obtenus à partir de solutions de Cl_2Cu et de CO_3Na^2 .

- Zone 1 : Transformation « précipité amorphe $\rightarrow$ malachite $\rightarrow$ azurite »
 Zone 2 : — « précipité amorphe $\rightarrow$ $\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CO}_3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow$ azurite ».
 Zone 3 : — « précipité amorphe $\rightarrow$ $5 \text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuOCO}_3\text{Na}^2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ azurite ».

Notre diagramme comprend trois régions dans chacune desquelles le précipité amorphe évolue indirectement vers la forme « azurite » par l'intermédiaire :

Soit de malachite (*zone 1* à gauche).

Soit de cristaux $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$ (*zone 2* à droite).

Soit de cristaux $5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$ (cristaux Y) (*zone 3* de surface très restreinte en bas du diagramme).

Remarque. — Dans le précipité de l'essai 11 nous avons cru reconnaître après quatre jours la présence simultanée de sel Y de malachite et d'azurite ; alors qu'après six à sept heures nous n'y avons constaté que la présence de sel Y. Ce fait peut faire supposer que le sel Y passe à la forme azurite par l'intermédiaire de la forme malachite tout au moins au voisinage de la frontière des zones 1 et 2 (*). Des recherches ultérieures sont nécessaires pour élucider ce point.

B. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de potassium.

a) RÉSULTATS.

Ils sont contenus dans le tableau XXI.

b) REPRÉSENTATION GRAPHIQUE (fig. 21).

Les points représentatifs divisent le diagramme d'évolution en deux zones où les précipités évoluent suivant l'un ou l'autre des schémas.

Précipité amorphe $\rightarrow$ malachite $\rightarrow$ azurite (*zone 1*).

Précipité amorphe $\rightarrow 5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O} \rightarrow$
azurite ? (*zone 2*).

Ce diagramme rappelle celui obtenu avec CO^3KH (*zone 1*) très restreinte dans les 2 diagrammes) et diffère par contre profondément de celui obtenu avec CO^3Na^2 qui est le seul à être constitué de trois zones.

(*) D'ailleurs dans des essais préliminaires, faits avec des solutions *n* et examinés après 2 jours, nous n'avons constaté que la formation de malachite et non celle du composé Y.

TABLEAU XXI.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et de CO^3K^2 à la température ordinaire, sous une pression de CO^2 de 50 atmosphères.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.			NATURE DES PRECIPITES					POURCENTAGE DES MELANGES PRIMITIFS EN:		
	CO^3K^2	Cl^2Cu	vol. de Cl^2Cu par 100 vol. de CO^3K^2	au moment de leur formation	après 6 h	après 4 j.	après 8 j.	après 3 sem.	CO^3K^2	Cl^2Cu	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
1	1/20 n	1/20 n	60	Y (am)	M	-	A	A	0,21	0,12	0,056
2	d°	d°	80	Y d°	M	-	A	A	0,18	0,15	0,07
3	d°	d°	100	Y d°	M	-	A	A	0,17	0,17	0,08
4	1/2 n	1/2 n	5	- d°	X	X - A	-	-	3,1	0,14	0,06
5	d°	d°	25	m61. d°	X - M	M - A	- A	-	2,6	0,63	0,28
6	d°	d°	60	δ d°	M	M - A	M - A	-	2,1	1,2	0,56
7	d°	d°	100	δ d°	M	M	M - A	-	1,6	1,6	0,75
8	d°	d°	100	m61. d°	X	X	X - M? - A	A	6,27	0,60	0,28
9	1 n	1 n	10	m61. d°	X	X	X - M? - A	-	4,1	2,6	1,17
10	d°	d°	25	m61. d°	X - M	M - A	M - A	-	5,2	1,2	0,56
11	d°	d°	40	δ d°	-	M - A	M - A	-	4,7	1,8	0,84
12	d°	d°	60	δ d°	M	M - A	M - A	-	5,6	2,8	1,36
13	d°	d°	80	δ d°	M	M - A	M - A	A	3,3	3,0	1,4
14	d°	d°	100	δ d°	X	X	X - M? - A	-	11,9	0,57	0,27
15	2 n	2 n	5	- d°	X - am	X - M?	X - M? - A	-	10,0	2,4	1,17
16	d°	d°	25	- d°	X - M	X - M?	X - M? - A	-	7,7	4,5	2,11
17	d°	d°	60	- d°	M	M	X - M? - A	-	6,2	6,06	2,8
18	4 n	4 n	5	- d°	X	-	-	-	21,5	1,5	0,7
19	d°	d°	25	- d°	X	-	-	-	18,1	4,4	2,06
20	d°	d°	60	- d°	X	-	-	-	14,1	8,5	4,0
21	d°	d°	100	- d°	X	-	-	-	29,4	1,70	0,8
22	5,8 n	7 n	25	- d°	X	-	X - M	X - M	24,5	7,1	3,33
23	d°	d°	60	- d°	X	-	X - M	X - M	15,9	13,2	6,2
24	d°	d°	80	- d°	X	X	X	X	42,4	6,1	2,9
25	11.6 n	d°	25	- d°	X	X	X	X	33,3	12,2	5,6
26	d°	d°	60	- d°	X	X	X	X	27,4	15,8	7,4
27	d°	d°	100	- d°	X	X	X	X			

T. XXI

symboles :
 $\gamma = 3 \text{ CO}^3\text{Cu.5CuO.9 H}^2\text{O}$ (d'après nos résultats
 $\delta = 3 \text{ CO}^3\text{Cu.3CuO.6 H}^2\text{O}$) du chapitre I
 $M = \text{malachite}$
 $X = 5 \text{ CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{K}^2.12 \text{ H}^2\text{O}$
 $A = \text{azurite}$.

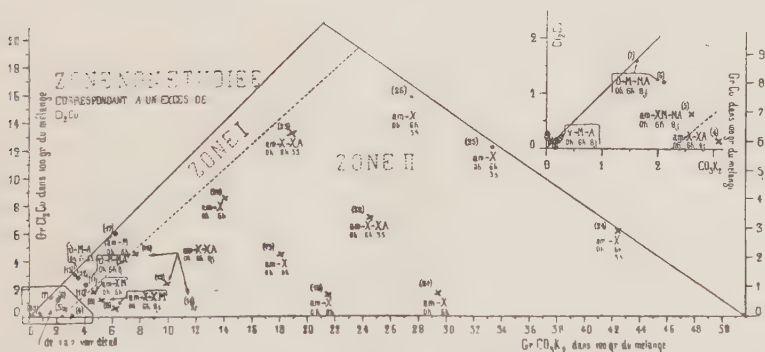


FIG. 21. — Evolution, sous pression de CO^2 , des précipités obtenus à partir de solutions de Cl^2Cu et CO^3K^2 .

Zone 1 : Transformation « précipité amorphe → malachite → azurite »
 Zone 2 : — « précipité amorphe → $5 \text{ CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{K}^2.12 \text{ H}^2\text{O}$ → azurite ? ».

CHAPITRE II

Essais avec le sulfate de cuivre.

Comme précédemment, nous avons voulu vérifier si la nature du sel de cuivre employé avait une influence sur les résultats.

Nous avons donc effectué quelques essais avec une solution très concentrée (2,5 n) de SO^4Cu et des solutions de concentrations variables de CO^3KH ou de CO^3Na^2 .

Les résultats que nous avons obtenus sont portés sur les tableaux XXII et XXIII.

TABLEAU XXII.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de SO^4Cu et de CO^3KH à la température ordinaire sous une pression de CO^2 de 50 atmosphères.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. de SO^4Cu pour 100 vol. de CO^3KH	NATURE DES PRÉCIPITÉS		POURCENTAGE DES MÉLANGES PRIMITIFS EN:	
	CO^3KH	SO^4Cu		après 8 jours	après 15 j.	CO^3KH	Cu
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
1	$1/4$ n	2,5 n	1	A	-	2,5	0,08
2	d°	d°	10	M-A	-	2,2	0,7
3	$4/5$ n	d°	1	X-A	A	7,6	0,07
4	d°	d°	5	X-M-A	A-X	7,2	0,37
5	d°	d°	10	M-A	-	6,9	0,66
6	d°	d°	25	M-A	A	6,0	1,45
7	$2/5$ n	d°	1	X	X-A	22,3	0,07
8	d°	d°	5	X	X	21,3	0,33
9	d°	d°	25	X	X	16,5	1,64
10	d°	d°	50	X-A	X-A	14,9	2,35
11	d°	d°	100	M-X ⁹	M	11,1	3,7

TABLEAU XXIII.

Evolution, avec le temps, des précipités obtenus à partir de solutions de SO^4Cu et de CO^3Na^2 à la température ordinaire sous une pression de CO^2 de 50 atmosphères.

N° d'ordre des essais	CONC. DES SOL.		vol. de SO^4Cu pour 100 vol. de CO^3Na^2	NATURE DES PRECIPITES				POURCENTAGE DES MELANGES PRIMITIFS EN.	
	CO^3Na^2	SO^4Cu		après 2 j.	après 8 j.	après 3 sem. à 1 mois	après 3 mois	CO^3Na^2	Cu
	(2)	(3)		(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
1	1/4 L	2,5 n	1	M-A	A	A	A	1,28	0,08
2	d°	d°	5	M-A	-	A	A	1,23	0,37
3	d°	d°	10	M-A	M-A	A	A	1,1	0,68
4	1,2 n	d°	5	Y-M-A?	A	A	A	5,8	0,32
5	d°	d°	10	Y-M-A?	A	A	A	5,5	0,65
6	d°	d°	30	M	A	A	A	4,6	1,72
7	d°	d°	40	M	M-A	A	A	4,2	2,1
8	2,4 n	d°	10	-	N-M-A	A	A	10,4	0,64
9	d°	d°	50	-	N-M-A	A	A	7,6	2,36
10	d°	d°	70	-	M-A	A	A	6,7	2,86
11	d°	d°	80	-	M-A	A	A	6,4	3,68
12	3,3 n	d°	1	N	A	-	A	13,9	0,07
13	d°	d°	10	N	A	A	A	12,3	0,61
14	d°	d°	20	N-M	A	A	A	11,7	1,13
15	d°	d°	50	N-M	M-A	A	A	9,4	2,25
16	d°	d°	100	M-A	A	A	A	7,1	3,44

T. XXIII

Pour les comparer à ceux obtenus avec le chlorure de cuivre nous avons, toujours suivant la même méthode, reproduit sur les figures 22 et 23 les diagrammes des

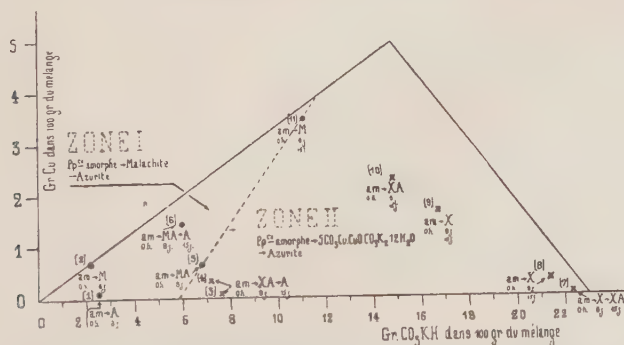


FIG. 22. — Evolution, sous pression de CO^2 , des précipités obtenus à partir de solutions de SO^4Cu et de CO^3KH .

figures 19 et 20 tracés à l'aide de nos résultats avec Cl^2Cu et représenté sur ces diagrammes, les points correspondant à nos essais avec SO^4Cu .

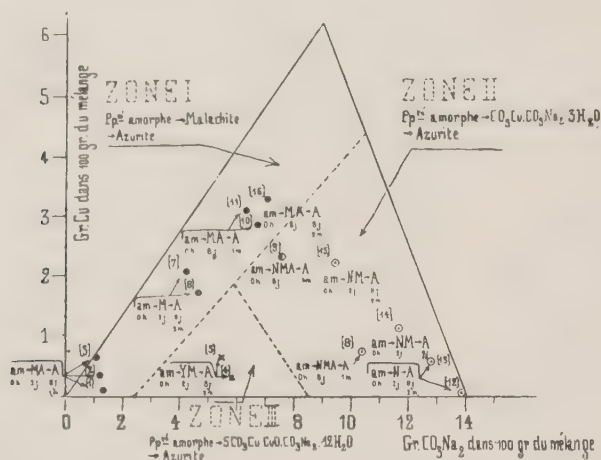


FIG. 23. — Evolution, sous pression de CO_2 , des précipités obtenus à partir de solutions de SO_4Cu et de CO_3Na^2 .

On voit que les diagrammes tracés avec le chlorure de cuivre semblent valables pour le SO_4Cu (comme dans le cas de l'évolution sous la pression ordinaire).

Remarque. — Les expériences concernant le système SO^4Cu et CO^3Na^2 ont été prolongées beaucoup plus longtemps que celles que nous avons faites avec le Cl^2Cu (durée des expériences : 2 mois).

Elles mettent en évidence que l'azurite constitue invariablement le produit solide de la réaction après trois semaines (*) comme après deux mois.

Ceci nous amène à penser que l'azurite doit être vraisemblablement le carbonate de cuivre le moins basique que l'on puisse obtenir, dans les conditions où nous opérons (**).

* Dans certains essais elle est même déjà formée après 8 jours.

** En tous cas si une évolution « azurite $\rightarrow$ carbonate moins basique » se produisait elle demanderait un temps très long.

Dans plusieurs essais, ceux du tableau XXIII ($\text{SO}^4\text{Cu} - \text{CO}^3\text{Na}^2$) en particulier, nous avons reconnu la présence simultanée, après deux jours, de malachite et d'un carbonate double (N ou Y).

QUATRIÈME PARTIE

Comparaison des diagrammes d'évolution

Les diagrammes d'évolution (fig. 7 à 10 et 18 à 21) comprennent les uns 3 zones les autres 2 seulement. Nous avons désigné ces zones par les chiffres 1, 2 et 3.

Chacune d'elle est caractérisée par le produit de transformation immédiate du précipité amorphe primitif que nous désignerons par l'appellation de « *composé caractéristique* » pour le distinguer du « composé final de transformation ».

Dans l'ensemble de nos diagrammes, les zones de même numéro, à une exception près (zone 3 : fig. 20), présentent des analogies réelles : analogies de position (Z. 1 à gauche en haut — Z. 2 à droite en haut — Z. 3 en bas), analogies de « composés caractéristiques » et de « composés finaux d'évolution » (le composé caractéristique de toutes les zones 1 est la malachite, celui de toutes les zones 2 est un carbonate complexe hydraté de cuivre et de sodium ou de potassium ; celui enfin des zones 3, à une exception près, est l'oxyde CuO).

Mais ces analogies entre zones de même numéro d'ordre sont accompagnées de profondes différences : différences d'étendues, différences de constitution et de nature des « composés caractéristiques » et d'« évolution finale ».

Nous donnerons ici quatre exemples de ces différences :

PREMIER EXEMPLE : la zone 1 occupe les $\frac{83}{100}$ du diagramme

« CO^3NaH (P. Ord.) » (fig. 7) et seulement les $\frac{14}{100}$ du diagramme « CO^3K^2 (50 Atm. CO^3) » (fig. 21).

TABEAU XXIV.

Evolution comparée sous la pression ordinaire et sous pression de CO^3

Diagrammes obtenus avec Cl^2 Cu et l'un des carbonates :	ZONES 1			ZONES 2			ZONES 3		
	surf. zone surf. diagr.	Composés caracté- ristique	Composés finaux d'évolu- tion	surf. zone surf. diagr.	Composés Caractéristiques	Composés finaux d'évolu- tion	surf. zone surf. diagr.	composés ca- ractéristiques	composés fi- naux d'évo- lution
CO^3NaH (P.ord)	0,83	malachite (r)	malachite	0,17	$\text{CO}^3\text{Cu.CO}^3\text{Na}^23\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite (r)	—	—	—
CO^3NaH (50 at)	0,73	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,27	$5\text{CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{Na}^212\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	azurite (a.l.)	—	—	—
CO^3KH (P.ord)	0,33	malachite (r)	malachite	0,67	$5\text{CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{K}^212\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite (S.Z.A) (t) azurite (S.Z.A) (t.t.)	—	—	—
CO^3KH (50 atm)	0,21	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,79	$5\text{CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{K}^212\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	azurite (a.l)(t-t)	—	—	—
CO^3Na^2 (P.ord)	0,37	malachite (a.t)	malachite	0,61	$\text{CO}^3\text{Cu.CO}^3\text{Na}^23\text{H}^2\text{O}$ (r.)	malachite (t.t)	0,02	CuO (t.t)	CuO
CO^3Na^2 (50 at)	0,43	malachite (t.r)	azurite (a.l.)	0,45	$\text{CO}^3\text{Cu.CO}^3\text{Na}^23\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	azurite (a.t)	0,12	$5\text{CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{Na}^212\text{H}^2\text{O}$ (t.r)	azu- rite (a.t)
CO^3K^2 (P.ord)	0,64	malachite (r)	malachite	0,20	$\text{CO}^3\text{Cu.CO}^3\text{K}^2\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite (S.Z.A) (r-a.t) CuO (S.Z.A) (t.r)	0,16	CuO (r.t.t)	CuO
CO^3K^2 (50 atm)	0,14	malachite (t.r)	azurite (a.l.)	0,86	$5\text{CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{K}^212\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	azurite (a.l)	-	-	-

T. XXIV

(*) après 1 an et plus la transformation était encore incomplète (voir tableau VIII)

(2) après 3 semaines, dans certains cas, la transformation est complète ou partielle. Dans d'autres elle n'est pas (encore) apparue (voir tableau XVIII)

signification
des symboles.

t, r = qq. heures
r = 24 heures à 2 jours
a, l = 2 jours à 1 mois
t, l = 3 semaines à 4 mois
t, l = plus de 4 mois

DEUXIÈME EXEMPLE : dans les zones 1 des diagrammes 7 à 10, la malachite est à la fois « produit caractéristique » et « produit d'évolution finale », dans les diagrammes 18 à 21, elle n'est que « composé caractéristique », le « composé d'évolution finale » étant l'azurite.

TROISIÈME EXEMPLE : aux zones 2 des diagrammes figures 8 et 10 correspondent « deux composés d'évolution finale » alors que dans les zones de même numéro des autres diagrammes nous n'avons trouvé qu'un seul de ces composés (comme dans toutes les autres zones d'ailleurs).

TABEAU XXV.

Evolution comparée sous la pression ordinaire.

Diagrammes comparés	ZONES 1			ZONES 2			ZONES 3		
	Ord	Composé caractéristique	Composé final d'évolution	Ord	Composés caractéristiques	Composés finaux d'évolution	Ord	Composé caractéristique	Composé final d'évolution
CO^3NaH	0,83	malachite (r)	malachite	0,17	$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite (r)			
CO^3KH	0,33	malachite (r)	malachite	0,67	$5\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuOCO}^3\text{K}^2.12\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite ($\frac{8}{2}\text{A}$) malachite ($\frac{8}{2}\text{A}$) azurite ($\frac{8}{2}\text{A}$) (t.t.)			
CO^3Na^2	0,37	malachite (s.l.)	malachite	0,61	$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ (r)	malachite ($\frac{8}{2}\text{A}$) (t.r.)	0,02	$\rightarrow \text{CuO}$ (t.t.)	$\rightarrow \text{CuO}$
CO^3K^2	0,64	malachite (r)	malachite	0,20	$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{K}^2.3\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite ($\frac{8}{2}\text{A}$) (r-A.l.) CuO ($\frac{8}{2}\text{A}$) (t.r.)	0,16	CuO (r-t.t.)	CuO
CO^3Na^2	0,37	malachite (s.l.)	malachite	0,61	$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ (r)	malachite ($\frac{8}{2}\text{A}$) (r)	0,02	$\rightarrow \text{CuO}$ (t.t.)	CuO
CO^3NaH	0,83	malachite (r)	malachite	0,17	$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite (r)		-	-
CO^3K^2	0,64	malachite (r)	malachite	0,20	$\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{K}^2.3\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite ($\frac{8}{2}\text{A}$) (r-s.l.) CuO (s 2 a) (t.r.)	0,16	CuO (r-t.t.)	CuO
CO^3KH	0,33	malachite (r)	malachite	0,67	$5\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuOCO}^3\text{K}^2.12\text{H}^2\text{O}$ (t.r.)	malachite ($\frac{8}{2}\text{A}$) (t) azurite ($\frac{8}{2}\text{A}$) (t.t.)		-	-

P. XIV

s = Surface de la zone

S = Surface totale du diagramme

QUATRIÈME EXEMPLE : la transformation « $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O} \rightarrow \text{malachite}$ » est rapide dans le cas du diagramme « CO^3NaH (P. Ord) » et au contraire très lente dans celui du diagramme « CO^3Na^2 (P. Ord.) ».

La comparaison de nos diagrammes est donc difficile. Pour la rendre plus aisée, nous avons réuni dans les huit

TABLEAU XXVI.

Evolution comparée sous pression de CO² (50 atmosphères).

Diagrammes comparés	ZONES 1			ZONES 2			ZONES 3		
	atm	Composés caractéristique	Composé final d'évolution	atm	Composés caractéristiques	Composé final d'évolution	atm	Composé caractéristique	Composé final d'évolution
CO ³ NaH	0,73	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,27	5CO ³ CuCuOCO ³ Na ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)			
CO ³ KH	0,21	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,77	5CO ³ Cu.CuOCO ³ K ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)			
CO ³ Na ²	0,43	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,45	CO ³ Cu.CO ³ Na ² 3H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)	0,12	5CO ³ Cu.CuOCO ³ Na ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)
CO ³ K ²	0,14	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,86	5CO ³ Cu.CuOCO ³ K ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)		-	-
CO ³ Na ²	0,43	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,45	CO ³ Cu.CO ³ Na ² 3H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)	0,12	5CO ³ Cu.CuO.CO ³ Na ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)
CO ³ NaH	0,73	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,27	5CO ³ Cu.CuO.CO ³ Na ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)		-	-
CO ³ K ²	0,14	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,86	5CO ³ Cu.CuO.CO ³ K ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)	-	-	-
CO ³ KH	0,21	malachite (t.r.)	azurite (a.l.)	0,79	5CO ³ Cu.CuO.CO ³ K ² 12H ² O (t.r.)	azurite (a.l.)	-	-	-

T. XXVI

S = surface de la zone, S = surface totale du diagramme

(t) = voir tableau XVIII

lignes du tableau XXIV les caractéristiques de nos huit diagrammes.

Le rapprochement 2 à 2 des lignes du tableau XXIV dans leur ordre de succession donne le tableau d'évolution comparée sous la pression ordinaire et sous pression de CO² (50 atm.) des précipités obtenus avec le même sel alcalin.

Les tableaux XXV et XXVI sont respectivement les tableaux d'évolution comparée sous la pression ordinaire et sous pression de gaz carbonique de précipités obtenus dans les mêmes conditions avec des carbonates de même nature (CO³NaH — CO³KH) (CO³Na² — CO³K²) ou de natures différentes (CO³Na² — CO³NaH) (CO³K² — CO³KH). Nous les

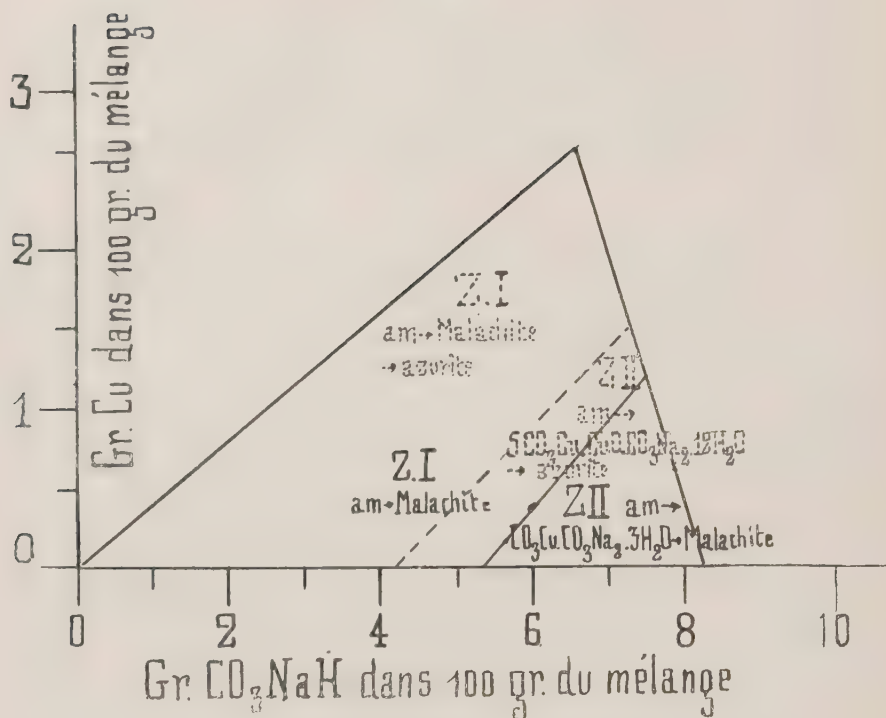


FIG. 24. — Précipitation par CO^3NaH .

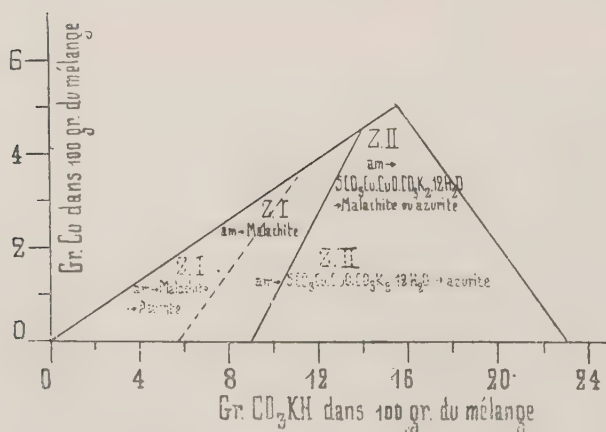


FIG. 25. — Précipitation par CO^3KH .

avons tracés à titre d'exemple, afin de montrer la partie qu'on peut tirer du tableau XXIV.

Pour illustrer les trois tableaux précédents et à titre capi-

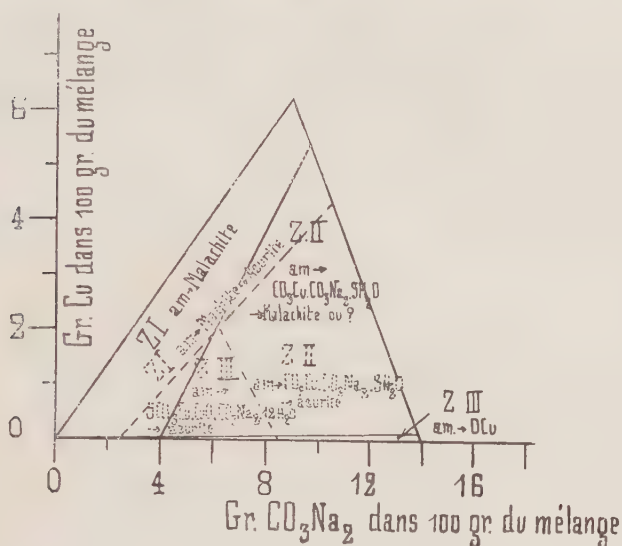


FIG. 26. — Précipitation par CO_3Na^2 .

tulatif, nous avons reproduit sur les figures 24 à 27 les diagrammes d'évolution, groupant 2 à 2 sur une même

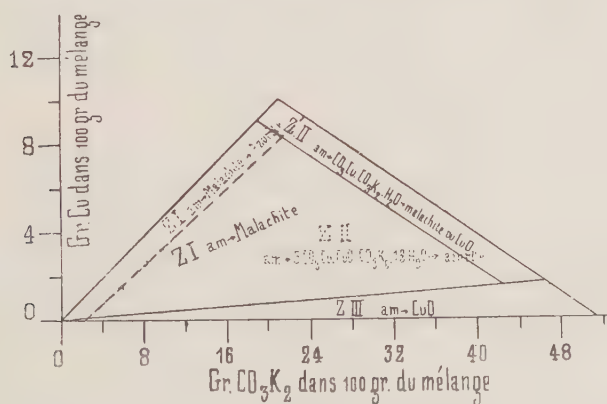


FIG. 27. — Précipitation par CO_3K^2 .

figure ceux concernant l'évolution, à la pression ordinaire et sous pression d'anhydride carbonique, des précipités obtenus avec un même sel alcalin.

Pour permettre de distinguer facilement l'un de l'autre les deux diagrammes réunis sur une même figure, nous avons tracé, en traits continus, les limites des zones d'évolution sous la pression ordinaire et les inscriptions s'y rapportant, et en tirets celles concernant les zones d'évolution sous pression de gaz carbonique.

ADDENDUM

Cet addendum renferme quelques indications complémentaires concernant certains corps rencontrés au cours de notre travail.

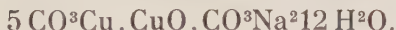
I. — Carbonates basiques de première formation.



Des diagrammes X (*) ont montré que ces corps sont amorphes aux rayons X comme au microscope.

Observation. — La lecture du mémoire de BRUNNER, analysé dans notre introduction (v. p. 2) pourrait faire croire que le carbonate amorphe $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO} \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$ est susceptible de prendre une structure cristalline par séjour de quelques heures au sein de ses eaux-mères à une température inférieure à 10°C . Quelques essais personnels au voisinage de 5°C . nous ont mis en garde contre cette hypothèse.

II. — Carbonate double.



Ce carbonate double qui n'avait jamais été signalé est le produit de première évolution sous pression de CO^2 (50 kgr.) du précipité résultant du mélange en proportions conve-

(*) M. MATHIEU a eu l'extrême obligeance de nous faire les diagrammes X de nos produits. Nous lui présentons ici tous nos remerciements.

nables, d'une solution cuivrique et d'une solution de carbonate ou bicarbonate de sodium. Son domaine de formation est très restreint.

Nous avons réussi à le préparer sous la pression ordinaire à partir de solutions de chlorure cuivrique et de bicarbonate de sodium, en opérant en présence d'une amorce du sel de potassium de formule correspondante : $5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$ dans les zones de formation soit de la malachite soit du carbonate $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$,

Nous avons fait trois essais en mélangeant des solutions n de Cl^2Cu et CO^3NaH , trois essais en mélangeant des solutions $3,5n$ de Cl^2Cu et n de CO^3NaH , dans les proportions de 5-12,5 et 25 volumes de sel cuivrique pour 100 volumes de CO^3NaH . En l'absence d'amorce les cinq premiers essais avaient donné du $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$ le dernier de la malachite.

Des diagrammes X ont montré d'autre part l'identité de structure des sels $5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$ et $5 \text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}^3\text{K}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$.

III. — Malachite.

Etat d'hydratation. — Les auteurs qui ont déterminé la composition de la malachite artificielle sont loin d'être d'accord sur son état d'hydratation ; d'autre part nous n'avons pas trouvé dans la littérature chimique d'analyse récente de malachite naturelle. C'est pourquoi nous avons analysé une malachite naturelle et trois malachites artificielles après les avoir desséchées en présence de SO^4H^2 à la température ordinaire.

Voici les teneurs en CO^2 , Cu, CuO et H^2O trouvées (il n'y a pas trace d'alcali ni de chlorure ou sulfate) et, pour la comparaison, celles correspondant aux formules $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 1,5 \text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 1 \text{H}^2\text{O}$.

	CO ² %	Cu % *	CuO % **	H ² O (par différence)
<i>Malachite artificielle</i> : Ech. 1.....	19,35 19,31	55,20 55,18	69,06	11,66
Ech. 2.....	19,69 18,88 19,20	55,51 55,46	69,07	11,8
Ech. 3.....	19,30 19,02 19,20	55,43 55,37	69,02	11,98
Composition calculée correspondant à la formule CO ³ Cu.CuO 1,5 H ² O.....	19,13	55,21	69,13	11,74
<i>Malachite naturelle</i>	20,33 20,82	57,07 57,02	71,79	7,88
Composition calculée correspondant à la formule CO ³ Cu CuO H ² O.....	19,91	57,46	71,94	8,18

(*) Dosé électrolytiquement.

(**) Résidu après calcination (concorde avec CuO % calculé à partir de Cu dosé électrolytiquement).

On voit que nos analyses conduisent à admettre la formule CO³Cu.CuOH²O pour la malachite naturelle et la formule CO³Cu.CuO 1,5H²O pour la malachite artificielle.

Observation. — Dans une note récente, publiée alors que la partie expérimentale de notre travail était terminée; GUILLOT et GENESLAY ont attribué à la malachite naturelle la formule de structure 8CuO.4CO³.5H²O (*). Leur conclusion est basée sur les résultats d'analyses personnelles et sur une étude de la malachite naturelle au moyen des rayons X effectuée par BRASSEUR. GUILLOT et GENESLAY n'ont pas publié les résultats de leurs analyses. Ces résultats doivent être très voisins des nôtres car du point de vue de la composition centésimale, leur formule se rapproche beaucoup de la nôtre.

IV. — Azurite.

Notre étude a montré que l'azurite est généralement le produit de l'évolution finale sous pression de 50 kgr. de

(*) GUILLOT et GENESLAY, *C. R.*, t. 202, 2, p. 136, 1936.

CO² de tous les précipités résultant de l'addition de solutions de chlorure ou sulfate de cuivre à des solutions de carbonate ou bicarbonate de sodium et probablement de potassium. Chaque solution cuivrique contenant un nombre d'équivalents Cu au plus égal au nombre d'équivalents Na ou K de la solution alcaline.

La durée complète de l'évolution « précipité amorphe → azurite » est relativement courte dans le cas des précipitations de solutions de carbonate neutre (15 jours, 1 mois) et de bicarbonate de sodium (1 mois).

Dans le cas des précipitations à partir de solutions de carbonate de potassium cette durée est généralement plus longue et peut-être extrêmement longue quand elle se fait par l'intermédiaire du carbonate 5 CO³Cu.CuO.CO³K². 12 H²O (zone II des diaphragmes, voir page 79 et 85).

De ce qui précède on déduira aisément *des modes de préparation facile de l'azurite artificielle*. Les préparations à partir des carbonates de sodium demanderont moins de précautions que celles à partir des carbonates de potassium, puisqu'on pourra utiliser n'importe quel mélange de solutions primitives pourvu qu'ils contiennent plus d'équivalents Na que d'équivalents Cu.

L'inconvénient commun à tous ces modes de préparation sera la nécessité d'opérer sous pression. Nous avons constaté qu'on pouvait s'en affranchir. Nous avons, en effet, obtenu de l'azurite dans un temps très court (en moins 1/2 heure) en ajoutant une amorce de ce carbonate dans le mélange soit de :

5 vol. Cl²Cu (3,5 n) + 100 vol. CO³NaH n (mélange 1)

soit de :

60 vol. Cl²Cu (2,5 n) + 100 vol. CO³KH (2,5 n) (mélange 2)

qui nous avait donné de l'azurite comme produit d'évolution finale dans nos essais des tableaux VII et VIII.

Etat d'hydratation. — On ne trouve pas dans la littérature chimique d'analyse d'azurite artificielle, les auteurs

ayant toujours identifié cette dernière au composé naturel, parce qu'elle avait la même teinte et la même forme cristalline.

En ce qui concerne l'azurite naturelle on n'a guère de renseignements postérieurs à l'analyse de Philipps (1818). Ce manque de renseignement nous a incité à analyser un échantillon d'azurite naturelle et un échantillon d'azurite artificielle.

Nous avons obtenu les résultats ci-après.

	CO ₂ %	Cu % *	CuO % **	H ₂ O % ***
<i>Azurite artificielle</i>	26,00	54,16	67,89	6,11
	26,20	54,13		
2 CO ³ Cu . CuO 1,5 H ² O . .	24,89	53,97	67,47	7,44
<i>Azurite naturelle</i>	26,40	55,32	69,15	4,6
	26,21	55,09	69,18	
2 CO ³ Cu . CuO H ² O	25,54	55,37	69,33	5,13

(*) dosé électrolytiquement.

(**) Résidu après calcination.

(***) Dosé par différence.

On voit que les formules de l'azurite naturelle et de l'azurite artificielle sont respectivement : 2 CO³Cu . CuOH²O et 2 CO³Cu . CuO 1,5 H²O.

RÉSUMÉ

Ce Mémoire est l'exposé d'une étude méthodique de la précipitation des sels cuivriques par les carbonates et bicarbonates de sodium ou de potassium en excès.

1. Dans l'INTRODUCTION nous avons analysé et commenté les nombreux Mémoires antérieurs concernant la question : nous avons montré que les connaissances qui en résultaient étaient incomplètes et parfois contradictoires, aussi bien en ce qui concerne la nature du précipité au moment de sa formation qu'en ce qui concerne sa nature après évolution en milieu humide.

2. La PREMIÈRE PARTIE est l'exposé de travaux entrepris dans le but de déterminer la nature du précipité au moment de sa formation.

Comme sels de cuivre nous avons utilisé d'abord et surtout le chlorure, puis le sulfate et parfois le nitrate.

Nous versions rapidement un volume de solution cuivrique dans un volume égal ou supérieure d'une solution équivalente de carbonate alcalin, nous jetions immédiatement le précipité sur filtre et l'analysions humide le plus rapidement possible.

Les concentrations de nos solutions salines ont été au plus égales à la normale. Avec de telles solutions nos précipités ne contenaient pratiquement que du gaz carbonique de l'oxyde de cuivre et de l'eau (*).

(*) L'interprétation des résultats des analyses n'a pas nécessité d'hypothèse hasardeuse du genre de celles qu'avaient dû faire les auteurs qui nous ont précédés.

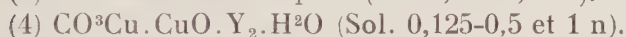
Résultats. — Nous avons constaté que — au moins dans les limites de nos expériences la nature du précipité de première formation est indépendante de la nature du sel de cuivre utilisé, par contre, elle varie selon que l'on emploie un bicarbonate ou un carbonate neutre.

Avec les bicarbonates (de Na ou de K) le précipité est un composé défini qui, suivant la concentration des solutions répond à l'une des formules :



Avec les carbonates neutres (de Na ou de K) le précipité est tantôt un composé défini tantôt en mélange.

C'est un composé défini quand le rapport moléculaire du sel cuivrique au carbonate alcalin est égal ou supérieur à 0,6. Selon la concentration des solutions, il répond à l'une des formules :



Nous avons constaté que les composés 1,3 et 4, peuvent être séchés sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire sans subir d'altération. Il n'en est pas de même du composé 2.

Les composés 1,3 et 4 ainsi desséchés ont pour formules.



Ces 4 carbonates basiques sont amorphes au microscope et aux Rayons X.

3. La DEUXIÈME PARTIE est l'étude de l'évolution de ces précipités au sein de leurs eaux-mères dans les conditions ordinaires de température et de pression.

Pour les essais correspondants nous avons utilisé des

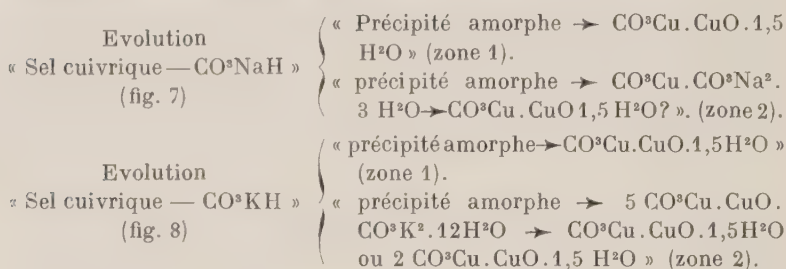
gammes de solutions beaucoup plus grandes que dans la première partie (Concentrations entre $\frac{1}{20}$ n et la saturation).

Le nombre d'équivalents Cu étant au plus égal à celui d'équivalents Na mis en présence.

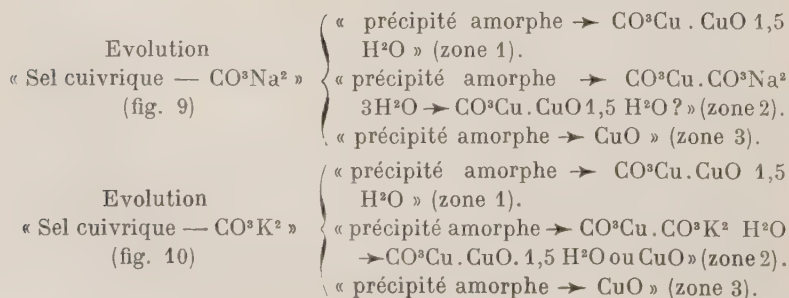
Nous avons suivi au microscope l'évolution des précipités.

Nous avons constaté, que la nature du sel de cuivre utilisé n'a pas d'influence, sur l'évolution des précipités, mais qu'il n'en est pas de même en ce qui concerne la nature de l'ion et du cation du carbonate alcalin.

Les précipités obtenus avec les bicarbonates prennent, en général, rapidement la forme cristalline. Les diagrammes d'évolution comprennent deux zones où les transformations successives se schématisent de la manière suivante :



Les précipités obtenus avec les carbonates neutres évoluent beaucoup moins vite que ceux obtenus avec les bi-carbonates. Leurs diagrammes d'évolution comprennent chacun 3 zones, où les transformations successives sont les suivantes :

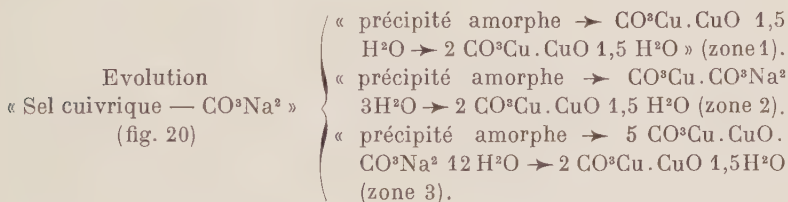
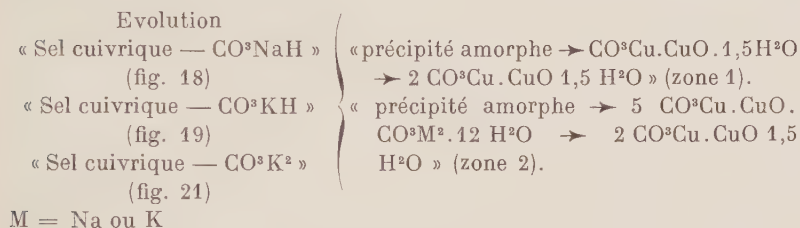


4. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'évolution des mêmes précipités sous pression de CO^2 (TROISIÈME PARTIE).

Nous avons choisi comme pression la tension maximum du gaz (50 kg.).

Les diagrammes d'évolution obtenus diffèrent profondément des diagrammes obtenus dans des conditions ordinaires. Avec les bicarbonates de Na ou de K ou le carbonate neutre de K on obtient deux zones, avec le carbonate neutre de Na ou en observe trois.

Les transformations successives se schématisent comme suit :



A notre connaissance l'existence du sel double $5 \text{CO}^3\text{Cu.CuO.CO}^3\text{Na}^2.12 \text{H}^2\text{O}$ n'avait pas été signalée.

5. Dans la QUATRIÈME PARTIE nous avons comparé les différents diagrammes d'évolution (fig. 24, 25, 26, 27).

6. Un ADDENDUM contient quelques recherches complémentaires concernant certains carbonates rencontrés au cours de notre travail. En ce qui concerne la malachite et l'azurite, l'analyse nous a conduit à admettre pour les produits des-

séchés sur SO^4H^2 à la température ordinaire les formules suivantes :

Malachite naturelle : $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{H}^2\text{O}$.

Malachite artificielle : $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.$ 1,5 H^2O .

Azurite naturelle : 2 $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.\text{H}^2\text{O}$.

Azurite artificielle : 2 $\text{CO}^3\text{Cu}.\text{CuO}.$ 1,5 H^2O .

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION :	
I. — Historique	1
II. — Examen d'ensemble. Etat des connaissances qui en résulte	15
III. — Conclusion et plan du travail	19
PREMIÈRE PARTIE	
Essais en vue de déterminer la nature des précipités au moment de leur formation.	
GÉNÉRALITÉS	21
CHAPITRE PREMIER. — <i>Essais avec le chlorure cuivrique :</i>	
§ I. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium ou de potassium	23
A. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium	23
B. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de potassium	26
§ II. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium ou de potassium	28
A. — Chlorure cuivrique et carbonate de sodium	28
B. — Chlorure cuivrique et carbonate de potassium	32
CHAPITRE II. — <i>Essais avec le sulfate et le nitrate de cuivre.</i>	34
CHAPITRE III. — <i>Détermination de l'état d'hydratation des composés :</i>	
(1) $3 \text{ CO}^3\text{Cu}$. $2 \text{ CuO}_{x_1}\text{H}^2\text{O}$ (2) $3 \text{ CO}^3\text{Cu}$. $\text{CuO } x_2\text{H}^2\text{O}$	
(3) $3 \text{ CO}^3\text{Cu}$. $5 \text{ CuO}_{y_1}\text{H}^2\text{O}$ (4) CO^3Cu . $\text{CuO } y_2\text{H}^2\text{O}$	
A. — Essais de stabilité	36
B. — Détermination des valeurs x_1 , y_1 et y_2	37
C. — Observation	38
CHAPITRE IV. — <i>Rapprochement de nos résultats avec ceux des autres auteurs :</i>	
§ I. — Précipitation avec le bicarbonate de sodium	39
§ II. — Précipitation avec le carbonate neutre de sodium	41

DEUXIÈME PARTIE

Evolution des précipités au contact des eaux-mères sous la pression atmosphérique.

GÉNÉRALITÉS.....	44
CHAPITRE PREMIER. — <i>Essais avec le chlorure cuivrique :</i>	
§ I. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium ou de potassium.....	45
A. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium.....	45
B. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de potassium.....	49
C. — Nature des cristaux X.....	52
§ II. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium ou de potassium.....	55
A. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium....	55
B. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de potassium..	59
CHAPITRE II. — <i>Essais avec le sulfate de cuivre.....</i>	63
CHAPITRE III. — <i>Rapprochement de nos résultats avec ceux des autres auteurs :</i>	
§ I. — Précipitation avec le bicarbonate de sodium.....	67
§ II. — Précipitation avec le bicarbonate de potassium.....	68
§ III. — Précipitation avec le carbonate neutre de sodium.....	69

TROISIÈME PARTIE

Evolution des précipités au contact des eaux-mères sous une pression de CO² de 50 atmosphères.

GÉNÉRALITÉS.....	70
Dispositif expérimental.....	70
CHAPITRE PREMIER. — <i>Essai avec le chlorure cuivrique :</i>	
§ I. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium ou de potassium.....	73
A. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de sodium.....	73
B. — Nature des cristaux Y.....	76
C. — Chlorure cuivrique et bicarbonate de potassium.....	77
§ II. — Chlorure cuivrique et carbonate neutre de sodium ou de potassium.....	80
A. — Chlorure cuivrique et carbonate de sodium.....	80
B. — Chlorure cuivrique et carbonate de potassium.....	84
CHAPITRE II. — <i>Essais avec le sulfate de cuivre.....</i>	86

QUATRIÈME PARTIE

Comparaison des diagrammes d'évolution.....	90
ADDENDUM.....	97
I. — Carbonates basiques de première formation.....	97
II. — Carbonate double : $5 \text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}_3\text{M}^2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	97
III. — Malachite.....	98
IV. — Azurite.....	99
RÉSUMÉ.....	102

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Vu et approuvé :

Paris, le 10 juin 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

2931. — Impr. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 6-37.
